



Etude des réactions mettant en jeu l'oxygène dans un système électrochimique lithium-air aqueux rechargeable électriquement

Florian Moureaux

► To cite this version:

Florian Moureaux. Etude des réactions mettant en jeu l'oxygène dans un système électrochimique lithium-air aqueux rechargeable électriquement. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI061 . tel-00947541

HAL Id: tel-00947541

<https://theses.hal.science/tel-00947541>

Submitted on 17 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil et Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Florian MOUREAUX

Thèse dirigée par **Marian CHATENET** et
codirigée par **Philippe STEVENS**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
dans l'**École Doctorale (IMEP2) Ingénierie - Matériaux**
Mécanique Energétique Environnement Procédés Production

Etude des réactions mettant en jeu l'oxygène dans un système électrochimique *lithium-air aqueux* rechargeable électriquement

Thèse soutenue publiquement le **16 novembre 2011**,
devant le jury composé de :

M. Jacques FOULETIER

Professeur, UJF, président

M. Jean-François FAUVARQUE

Professeur, CNAM, rapporteur

M. Jean-Claude GRENIER

Directeur de recherche, ICMCB, rapporteur

M. Marian CHATENET

Professeur, INPG, directeur de thèse

M. Philippe STEVENS

Ingénieur-chercheur, EDF R&D, co-directeur de thèse

M. Bernard BAROUX

Professeur, INPG, invité



Sommaire général

Nomenclature des notations et abréviations	5
Introduction générale	7
Chapitre I. Présentation du système <i>lithium-air aqueux</i>	9
Chapitre II. Etude préliminaire de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu LiOH saturé : choix d'un matériau pour la conception de l'électrode.....	21
Chapitre III. Comportement de l'acier 316L en dégagement d'oxygène	47
Chapitre IV. Etude de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu LiOH saturé.....	111
Chapitre V. Optimisation du système électrolytique des batteries <i>lithium-air aqueux</i>	155
Conclusion générale.....	181
Annexes	185

Nomenclature des notations et abréviations

Notations

a, c : Paramètres de maille cristalline (\AA)

b : pente de Tafel (mV dec^{-1})

C_{O_2} : Concentration d'oxygène dissous en solution (mol dm^{-3})

E : potentiel d'électrode (V)

i : densité de courant rapportée à la surface géométrique de l'électrode (mA cm^{-2})

i_k : densité de courant cinétique corrigée du transport de matière et rapportée à la surface géométrique de l'électrode (mA cm^{-2})

K : constante adimensionnelle caractéristique de l'EDAT

M : la masse molaire (g mol^{-1})

m : masse (kg)

n : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction de l'oxygène

P_{O_2} et P_{Ar} : pression partielle de dioxygène ou d'argon dans les conditions expérimentales (Pa)

q : densité de charge (C cm^{-2})

$S_{\text{géo}}$: surface géométrique des électrodes (cm^2)

t : temps (s)

t_s : temps de transit (s)

T : Température ($^{\circ}\text{C}$)

$ua.$: unité arbitraire

v_b : vitesse de balayage en potentiel (mV s^{-1})

%at : pourcentage atomique

%wt : pourcentage massique

ρ : masse volumique (g cm^{-3})

ω : vitesse de rotation d'électrode (tr min^{-1} ou rpm)

Abréviations

AFC : Alkaline fuel Cell, Pile à combustible alcaline

BET : Brunauer Emmett et Teller (Méthode / Théorie de)

DRX : Diffraction des Rayons X

EDAT : Electrode à Disque Anneau Tournant

EDT : Electrode à Disque Tournant

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

ICP-AES : Inductively Coupled-Plasma Atomic Emission Spectroscopy, spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif couplé

K_xLi_{Sat} : Mélange électrolytique saturé en LiOH et contenant théoriquement une concentration de x mol dm⁻³ de KOH dans l'eau

LATP : Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃, céramique conductrice utilisée dans la technologie *lithium-air aqueux* pour isoler l'anode de lithium de l'électrolyte aqueux

MA : densité de courant cinétique rapportée à la Masse Active du système

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

OER : Oxygen Evolution Reaction, réaction de dégagement d'oxygène

ORR : Oxygen Reduction Reaction, réaction de réduction d'oxygène

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell, Pile à combustible à oxyde solide

rpm : revolution per minute, tour par minute

X-EDS : X-ray Energy Dispersive Spectroscopy, spectroscopie X par dispersion d'énergie

XPS : X-ray Photoelectrons Spectrometry, spectrométrie de photoélectrons X

X⁺Y⁻ : représentation schématique d'une paire d'ions (X⁺ et Y⁻)

Introduction générale

Les problématiques liées l'utilisation d'énergies fossiles, *i.e.* l'appauvrissement des ressources ainsi que les émissions de polluants atmosphériques (gaz à effet de serre, microparticules, ...), orientent notre société vers des modes de déplacements plus écologiques. Parmi eux figure le véhicule électrique, et bien que cette voie soit à l'étude depuis les années 70, son développement à grande échelle n'est toujours pas d'actualité. Aujourd'hui encore, les accumulateurs les plus aboutis, de type *lithium-ion*, limitent fortement l'autonomie de ce mode de transport (*ca.* 200 km). Il est ainsi nécessaire de concevoir de nouvelles générations d'accumulateurs électrochimiques afin de favoriser l'essor du véhicule électrique. L'espoir actuel repose sur la mise au point de générateurs de type *métal-air* et plus précisément sur les concepts *lithium-air* dont les caractéristiques théoriques sont très attractives. Il existe deux concepts de générateurs *lithium-air* : l'un fonctionnant en milieu anhydre et l'autre en milieu aqueux. Toutefois, il s'agit de concepts naissants qui n'ont, jusqu'à présent, fait l'objet que d'un nombre limité d'études poussées. Ce constat s'applique particulièrement au concept *lithium-air aqueux*.

La présente étude est donc ancrée dans cet objectif de développement de nouvelles générations d'accumulateurs pour les véhicules électriques et traite spécifiquement du développement et de la mise au point d'un accumulateur *lithium-air aqueux*. Elle vise également à améliorer nos connaissances de ce système encore peu étudié. Le système fonctionnant en milieu LiOH saturé, l'ensemble des caractérisations de cette étude seront réalisées dans cet électrolyte. Ce point précis constituera l'originalité mais également la difficulté de ce travail, puisqu'à notre connaissance, un tel milieu alcalin ne semble jamais avoir été utilisé pour caractériser les comportements d'électrodes à oxygène. Ces études sont classiquement réalisées en milieu KOH à des concentrations inférieures ou égales à 1 M.

Dans ce contexte, le chapitre I sera consacré à la description des concepts *lithium-air* et plus particulièrement du concept *lithium-air aqueux* en cours de développement au sein d'EDF. Une de ses spécificités repose sur l'utilisation de trois électrodes permettant de découpler les réactions de réduction de l'oxygène (charge du système) et de dégagement de l'oxygène (décharge du système).

Les possibilités de recherche dans le domaine étant vastes, il a été choisi d'orienter une première partie de l'étude, chapitres II et III, sur la conception d'une électrode dédiée à la réaction de dégagement d'oxygène. Le chapitre II présentera une étude préliminaire fondée sur l'étude de la stabilité (aspect primordial dans l'optique d'une industrialisation) des électrodes sur 3 000 heures de fonctionnement.

Deux électrodes catalysées par des oxydes de cobalt, élaborées suivant des procédures différentes, ainsi qu'un acier 316L non traité seront testées. En tenant compte des résultats obtenus lors de l'essai de stabilité et de considérations technico-économiques, une caractérisation des phénomènes physico-chimiques se déroulant à la surface de l'acier 316L, en cours de fonctionnement, sera réalisée au chapitre III. La question de sa performance électrocatalytique sera également abordée par comparaison avec d'autres électrodes développées et caractérisées dans la littérature.

Le chapitre IV sera, quant à lui, dédié à l'étude des catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire. Il portera tout d'abord sur la mise en évidence des phénomènes physico-chimiques de catalyse sur les matériaux d'électrodes : carbones et oxydes de manganèse. Dans un second temps, nous caractériserons la performance d'une électrode commerciale, composée de carbone et d'oxyde de manganèse, en milieu LiOH saturé.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre de ce mémoire, chapitre V, présentera l'aboutissement de ce travail. En considérant les résultats obtenus dans les chapitres précédents, une optimisation du système électrolytique du générateur *lithium-air aqueux* sera proposée et étudiée. Elle sera focalisée sur la maximisation des performances électrocatalytiques des réactions de l'oxygène et aura pour but d'améliorer le rendement en potentiel de charge/décharge du système global.

Chapitre I. Présentation du système *lithium-air aqueux*

I.1.	PROBLEMATIQUE DES VEHICULES ELECTRIQUES	10
I.2.	LES SYSTEMES <i>LITHIUM-AIR</i> ANHYDRE.....	13
I.3.	PRESENTATION DU SYSTEME <i>LITHIUM-AIR AQUEUX</i> DEVELOPPE PAR EDF.....	14
I.3.1.	<i>Le compartiment négatif de la cellule</i>	14
I.3.2.	<i>Le compartiment positif de la cellule</i>	15
I.3.2.1.	L'électrolyte	15
I.3.2.2.	Les électrodes de réduction et de dégagement de l'oxygène	16
I.4.	OBJECTIFS ATTENDUES ET POSITIONNEMENT DE L'ETUDE	17
I.5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	19

I.1. Problématique des véhicules électriques

Les problèmes du changement climatique et de la maîtrise de notre consommation énergétique sont deux des défis majeurs du XXI^{ème} siècle. Pour l'heure, ces deux problématiques sont entièrement liées puisque le système énergétique mondial est en grande partie fondé sur les énergies fossiles. En France, la situation est quelque peu différente grâce à une production majoritaire ($\approx 75\%$) d'énergie électrique par la filière nucléaire, moins productrice de CO₂. L'analyse de l'évolution des émissions de gaz à effet de serre par secteur d'activité depuis 1960, Figure I-1, révèle deux périodes bien distinctes : une première période d'augmentation continue jusqu'en 1973, et une seconde de diminution/stagnation des émissions. Cette rupture s'explique par le choc pétrolier à partir duquel une prise de conscience, favorisée par la hausse substantielle du prix des produits pétroliers, a encouragée l'électrification d'un grand nombre de secteur d'activité. Néanmoins, un seul secteur n'a pas suivi cette tendance : celui du transport routier, dont l'électrification n'a pas été possible.

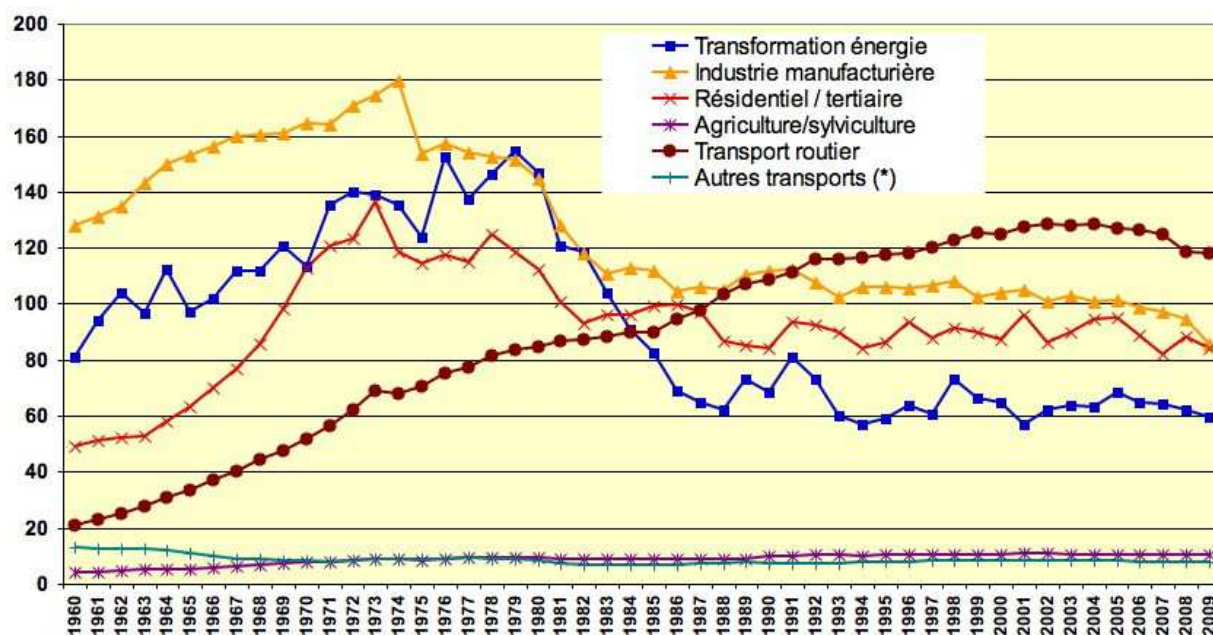


Figure I-1. Evolution des émissions de gaz à effet de serre en France, par secteur d'activité [1] ; (*) transport aérien international non pris en compte; unité : millions de tonnes équivalent CO₂.

Ainsi, un développement à large échelle du véhicule électrique serait donc idéal, puisqu'il permettrait de réduire nos émissions de gaz à effet de serre, mais également de restreindre notre dépendance à l'égard des produits pétroliers. En effet, nous pouvons constater d'après les chiffres fournis par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC), que le secteur du transport représente approximativement 45% de notre consommation totale de pétrole, Figure I-2.

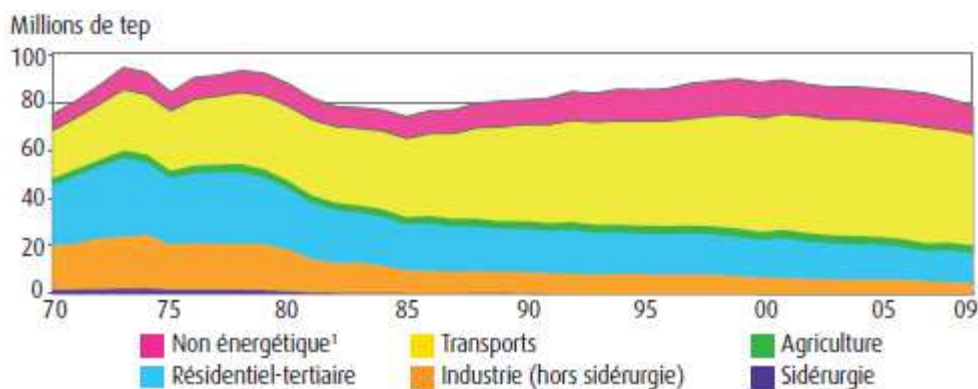


Figure I-2. Evolution de la consommation de produits pétroliers raffinés en France, par secteur d'activité [2] ; (1) usage en tant que matière première (essentiellement dans la pétrochimie).

Toutefois, le succès de l'essor du véhicule électrique est largement dépendant des innovations futures dans le domaine des batteries d'accumulateur¹. Plus particulièrement, des améliorations concernant leurs densités d'énergie, leurs sécurités et leurs coûts sont indispensables en vue d'un déploiement commercial de grande ampleur. Bien que des progrès aient été réalisés depuis les années 70, la technologie *lithium-ion*, qui s'impose comme la solution la plus aboutie à ce jour [3-8], ne permet pas d'obtenir des densités d'énergies suffisantes² ($< 200 \text{ Wh kg}^{-1}$). Par ailleurs, son coût est trop élevé et la technologie est parfois considérée comme peu sûre pour des dispositifs de grande envergure [9, 10]. Des efforts de recherche supplémentaire dans ce domaine apparaissent donc être nécessaires pour atteindre de grandes densités d'énergie : au moins égales à 500 Wh kg^{-1} . Cette valeur est considérée comme le seuil fatidique permettant l'obtention d'une autonomie suffisante, pour rendre les véhicules électriques plus attractifs à un large public.

L'objectif de ce projet s'inscrit donc dans une volonté de développement d'une nouvelle batterie à grande densité d'énergie et à faible coût, ce qui provoquerait sûrement l'essor du véhicule électrique.

Pour engendrer cette rupture technologique, les systèmes électrochimiques ouverts (piles métal-air ou piles à combustible) semblent être les plus adaptés, puisque le matériau actif de l'électrode positive est l'oxygène : il est un oxydant puissant, léger et disponible partout « gratuitement ». De plus, suivant la conception du système, il est possible de ne pas le stocker initialement dans la batterie, c'est-à-dire de le prélever directement dans l'atmosphère via l'utilisation d'une cathode à air. Ces systèmes possèdent donc théoriquement une grande densité d'énergie massique. Parmi les systèmes ouverts, les piles à

¹ Pour des raisons de concision, le terme « batterie d'accumulateur » sera remplacé par « batterie » dans le reste de ce manuscrit.

² C'est cette même raison qui n'a pas rendu possible l'électrification du secteur automobile : le manque d'autonomie est frein psychologique à l'utilisation du véhicule électrique.

combustible restent limitées par leur durabilité insuffisante [11-13] et les problèmes liés à l'économie de l'hydrogène (production, stockage, distribution) [14]. Dans ce contexte, le présent manuscrit se focalisera exclusivement sur les systèmes *métal-air*, et en particulier les systèmes *métal-air* rechargeables électriquement.

Dans ces derniers, les considérations précédentes concernant l'intérêt d'une cathode à air en termes de stockage de l'oxygène doivent être quelque peu nuancées puisque l'oxygène, après réaction, sera stocké dans le système dans le but de rendre possible la recharge de la batterie. Les systèmes métal-air s'alourdissent donc en fonctionnement [15] : il est de ce fait plus pertinent de considérer leur densité d'énergie massique à un état de décharge de 100%.

Afin de conserver ces avantages liés à l'utilisation de l'oxygène, le matériau de l'électrode négative d'une batterie *métal-air* doit posséder plusieurs caractéristiques [16]. Sa masse molaire doit être faible et la charge portée par ses espèces (cations) oxydées doit être grande pour offrir un maximum de densité de capacité (par unité de poids ou volume). Il doit être un réducteur puissant pour fournir une tension importante aux bornes de la batterie et ainsi une grande densité énergétique. Enfin, il doit être abondant et de faible coût pour des raisons économiques évidentes. Le Tableau I-1 récapitule les caractéristiques de quelques éléments chimiques pertinents pour l'électrode négative d'une batterie *métal-air*. Le Tableau I-1 indique que le lithium métal serait, *a priori*, le meilleur choix pour le développement de systèmes électrochimiques à forte densité d'énergie massique.

Tableau I-1. Energie massique théorique de différents éléments chimiques pouvant être utilisés en tant que matériaux d'électrode négative ; densité d'énergie massique calculée par rapport à l'ENH.

Elément	Li/Li ⁺	Al/Al ³⁺	Mg/Mg ²⁺	Ca/Ca ²⁺	Fe/Fe ²⁺	Zn/Zn ²⁺
Capacité spécifique / Ah kg ⁻¹	3 860	2 980	2 210	1 340	960	820
Potentiel / V vs. ENH	- 3,04	- 1,66	- 2,37	- 2,86	- 0,44	- 0,76
Densité d'énergie massique / Wh kg ⁻¹	11 700	4 950	5 240	3 850	430	620

Les technologies *métal-air* ont fait, par le passé, l'objet de nombreuses études pour leur application dans le domaine du transport mais seules les batteries *fer-air* et *zinc-air* avaient été considérées comme viables pour une industrialisation de systèmes électriquement rechargeables³ [17-19].

I.2. Les systèmes *lithium-air anhydre*

Ce ne fut qu'en 1996 que la première démonstration d'une batterie *lithium-air* rechargeable a été réalisée par Abraham et Jiang [20]. La cellule testée était composée d'un assemblage compact d'un feuillet de lithium métallique, d'un électrolyte polymère chargé en LiPF_6 et d'une cathode à air. Cette dernière avait été préparée en liant 20% en masse de poudre de carbone, catalysé par des particules de phtalocyanine de cobalt pyrolysés, avec 80% d'électrolyte polymère, permettant ainsi d'assurer la continuité des échanges ioniques dans l'ensemble de la cellule.

La réaction de décharge de cette cellule produit Li_2O_2 (Eq. I-1) avec un échange de deux électrons par molécule d'oxygène.



Ce produit de décharge, insoluble en milieu organique, précipite dans les pores de l'électrode qui agissent comme un réservoir pour le stockage des produits de décharge. C'est pourquoi il est communément admis de normaliser la capacité de ces systèmes ainsi que les courants de décharge par rapport à la masse de carbone contenue dans les cathodes à air.

Plus tard, Read et al. [21, 22] ont précisé que les performances de ces systèmes électrochimiques dépendaient principalement des paramètres de transport de l'oxygène dans ces milieux organiques : l'électrode à air étant noyée, l'oxygène est apporté aux sites actifs de la réaction par un transport en solution. La diffusivité de l'oxygène ainsi que sa solubilité, faible en milieu organique, sont les deux principaux facteurs affectant les régimes de décharge de la cellule. Ainsi, à mesure de l'augmentation du régime de décharge, la précipitation de Li_2O_2 serait favorisée à l'extrémité des pores du carbone plutôt qu'en profondeur, et restreindrait la profondeur de décharge.

Par la suite, Ogasawara et al. [23] ont étudié l'évolution de ce système sur 50 cycles, et ont prouvé la réversibilité de la réaction électrochimique de la batterie (Eq. I-1). Néanmoins, des pertes de capacité

³ La faisabilité de systèmes mécaniquement rechargeables, *i.e.* par remplacement de l'électrode, avait également été mentionnée.

ont été observées tout au long de l'expérience, sans que leurs causes puissent être clairement identifiées.

Depuis ces études, le nombre de publications dans ce domaine a été largement multiplié et notamment dans le domaine de la catalyse des réactions de charge et de décharge des systèmes [24-27]. En effet, le rendement charge/décharge des systèmes *lithium-air anhydre* est de l'ordre 55%, lors de l'utilisation de carbone catalysé par des oxydes métalliques ou non [23, 27]. Les études de Lu et al. [24-26] indiquent que la surface spécifique des carbones influe largement sur la catalyse de la réduction de l'oxygène en milieu aprotique mais aussi qu'elle peut être améliorée par l'emploi de nanoparticule d'or. En revanche, le comportement en recharge diffère totalement : le carbone est inadapté, et des gains importants (≈ 900 mV) peuvent être réalisés en utilisant des nanoparticules de platine et d'or. D'après les considérations de Lu et al. [26], les différences de performance entre ces composés n'auraient été engendrées que par une moins bonne dispersion des particules d'or sur le carbone, comparativement à celles de platine. Ainsi, en élaborant des cathodes à air spécifique, composées de 25% de Pt, 15% de Au et 60% de C, il a été possible d'améliorer le rendement charge/décharge du système à une valeur de 77% dans des conditions expérimentales (courant de décharge égale à 50 mA g_{carbone}⁻¹) proches de celles de Débart et al. [23, 27].

I.3. Présentation du système *lithium-air aqueux* développé par EDF

Les premières publications dans le domaine des batteries *lithium-air aqueux*, prouvant la faisabilité du concept, datent de 2004. Elles sont notamment le fruit des travaux menés par Visco et al. [28-30]. Le concept repose sur l'utilisation d'une membrane céramique permettant d'isoler une anode, constituée de lithium métallique, de l'électrolyte aqueux, tout en assurant les échanges d'ions Li⁺. Le projet mené par EDF, et dans lequel est inscrite cette étude, est fondé sur ce concept. Les demi-équations électrochimiques et la réaction globale de décharge de la batterie sont les suivantes (Eq. I-2, Eq. I-3 et Eq. I-4) :



I.3.1. Le compartiment négatif de la cellule

Plusieurs familles de matériaux pourraient posséder les propriétés nécessaires à la réalisation d'une cellule *lithium-air aqueux* ; elles ont d'ailleurs été récapitulées dans une étude menée par Knauth [31]. EDF a fait le choix de s'orienter vers une céramique de type $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (couramment appelée LATP dans la littérature), avec x compris entre 0 et 1, car ces matériaux présentent une grande stabilité au contact de l'eau. Cette propriété leur est conférée par des interactions P-O-M fortes, où M est un cation métallique, capables de résister à l'hydrolyse [9]. Ce choix a également été appuyé par les bonnes propriétés de conduction des ions Li^+ offertes par ces céramiques : entre $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Cela devrait permettre *de facto* d'obtenir de bonnes performances en termes de résistance interne de cellule.

Néanmoins, un problème est lié à la difficulté de leur fabrication à faible épaisseur, qui reste limitée aujourd'hui à un minimum de 150 μm . Pour réduire au maximum la chute ohmique due au passage des ions dans ce séparateur, il a été envisagé d'atteindre une épaisseur de l'ordre de 30 à 50 μm grâce à la mise en œuvre de nouvelles techniques de fabrication. Ces techniques, telles que le coulage en bande (*tape casting*) [32] ou le dépôt par filtration sous vide (*vacuum slip casting*) [33], sont issues d'études menées dans le cadre de la fabrication de céramique pour les SOFC (*Solid Oxides Fuel Cell*) .

Un second frein à leur utilisation est leur instabilité au contact de lithium métal mais ce problème peut être facilement contourné via l'utilisation d'un second séparateur : il s'agit d'une phase amorphe de phosphate de lithium nitruré (LiPON) ayant déjà prouvé sa bonne stabilité au contact de lithium métallique [28, 29]. Cette famille de composés possédant une conductivité ionique faible ($\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) [31], il a été envisagé de les déposer sous la forme de film mince par pulvérisation cathodique. Cette technique permet en effet la réalisation de dépôts de faible épaisseur ($< 1 \mu\text{m}$) [34-37], et par conséquent, ce second séparateur ne devrait pas pénaliser les performances du système via une forte augmentation de la résistance interne de la cellule.

I.3.2. Le compartiment positif de la cellule

I.3.2.1. L'électrolyte

En considérant la réaction globale de décharge de la batterie (Eq. I-4), il apparaît très clairement, qu'au cours du fonctionnement, des ions Li^+ et OH^- vont progressivement s'accumuler dans l'électrolyte aqueux. D'après la littérature [38], la concentration de saturation de LiOH est approximativement de 5 M, ce qui correspond à une capacité maximale de stockage des produits de

décharge, par unité de masse d'électrolyte, de 125 Ah kg^{-1} , *i.e.* équivalent⁴ à 375 Wh kg^{-1} . Cette valeur, inférieure à 500 Wh kg^{-1} visée pour les applications automobiles (*cf.* I.1), précise un point important du concept : la nécessité de décharger la batterie au-delà de la concentration de saturation de LiOH, afin de ne pas limiter la densité d'énergie massique de la batterie.

En pratique, le fonctionnement de la batterie se fera donc en présence d'un électrolyte alcalin fortement concentré à base de lithium. C'est pourquoi nous avons choisi de réaliser l'intégralité des caractérisations de cette étude dans un électrolyte saturé en LiOH ; par abus de langage, nous nommerons cet électrolyte LiOH 5 M (la valeur de saturation en LiOH vaut 5,1 M [38]).

I.3.2.2. Les électrodes de réduction et de dégagement de l'oxygène

L'avantage de l'utilisation d'un électrolyte aqueux alcalin est double. Le premier résulte de la meilleure cinétique des réactions mettant en jeu l'oxygène et, par conséquent, la possibilité de ne pas employer de catalyseurs nobles et rares. Le second provient de l'existence de cathodes à air déjà fonctionnelles puisqu'elles ont déjà été optimisées dans le cadre du développement des piles à combustibles alcalines (AFC) et largement étudiées [39-41].

Les cathodes, dans le système *lithium-air*, seront légèrement modifiées par l'ajout d'une membrane anionique. Le premier objectif de cette modification est d'améliorer leurs durées de vie en bloquant la précipitation de carbonates de lithium et de cristaux d'hydroxyde de lithium au sein de l'électrode, ce qui conduirait irrémédiablement à sa déstructuration. Le second objectif est d'éviter la formation (en solution) de carbonates de lithium, espèces faiblement solubles, dont l'apparition provoquerait une consommation des produits de décharge, *i.e.* les ions Li^+ , et inhiberait ainsi la cyclabilité de la batterie. Dans ce contexte, une membrane anionique, déjà élaborée lors de précédents travaux menés par EDF [42], sera utilisée en tant que séparateur entre l'électrode à air et l'électrolyte.

Toutefois, ces cathodes à air n'ont pas été initialement conçues pour réaliser un dégagement d'oxygène (OER), réaction se produisant lors de la charge du système. Les particules de leurs structures poreuses, constituées de carbones sur lesquelles ont été déposé des catalyseurs (oxydes de manganèse, ...), peuvent s'oxyder de manière irréversible, perdant ainsi en activité mais conduisant aussi à la déstructuration de l'assemblage électrode/membrane. Le dégagement d'oxygène produit lors de l'OER au sein de la cathode peut également accélérer une telle désagrégation de sa structure, même si celle-ci est stabilisée par la présence d'un polymère organique. Pour contourner ce problème, il a été prouvé qu'il est possible d'utiliser une troisième électrode [43, 44], spécifiquement développée pour la

⁴ En supposant une tension de décharge de 3 V de la batterie.

réaction de dégagement d'oxygène. L'ajout de cette électrode n'est pas nécessairement une contrainte pour la densité d'énergie de la batterie puisqu'il est possible de la concevoir légère et peu encombrante, du fait que l'OER est une réaction de surface. Un autre avantage d'un tel système électrochimique à trois électrodes réside dans la possibilité d'utilisation de catalyseurs distincts et spécifiques pour les réactions de dégagement et de réduction de l'oxygène [45]. Cette stratégie permettra ainsi d'optimiser plus aisément la stabilité du système mais aussi son rendement énergétique.

I.4. Objectifs attendus et positionnement de l'étude

Une représentation schématique de la cellule *lithium-air aqueux* développée par EDF est présentée sur la Figure I-3.

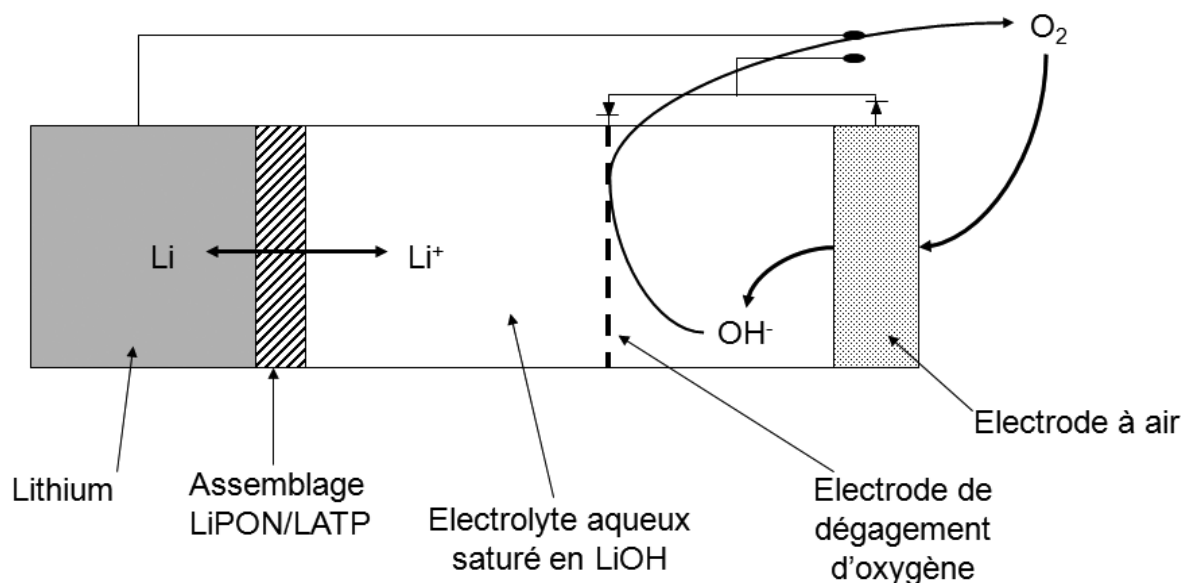


Figure I-3. Représentation de la cellule *lithium-air aqueux* développée par EDF.

A l'instar de toutes les autres technologies de batterie, la mise en œuvre pratique d'un tel système induira nécessairement des pertes énergétiques (limitations cinétiques) et l'utilisation de poids mort (packaging de la batterie, connectiques,...). Le développement d'une batterie complète, possédant une densité d'énergie comprise entre 600 Wh kg^{-1} et $1\,500 \text{ Wh kg}^{-1}$, reste toutefois envisageable lorsque la maturité de la technologie sera atteinte [46-48]. Pour l'heure, l'objectif d'EDF est de démontrer la faisabilité d'une cellule possédant une densité d'énergie massique égale à 500 Wh kg^{-1} . Ces travaux étant destinés au développement du véhicule électrique, un objectif de stabilité sur 3 000 heures a été fixé, ainsi qu'une densité de courant de fonctionnement supérieure à 10 mA cm^{-2} . La réussite de ce

projet représenterait donc une véritable rupture technologique dans le domaine des batteries avec l'obtention de cellules 2 à 3 fois plus énergétiques que les cellules *Li-ion* actuelles.

De plus, la technologie *lithium-air aqueux* est une technologie naissante. Elle n'a été, jusqu'à présent, que très peu étudiée dans la littérature. Les travaux d'EDF s'inscrivent donc également dans une optique d'amélioration de la compréhension de ces systèmes.

Les champs de recherche sur cette technologie étant très vastes, il a été décidé d'orienter initialement ce travail de thèse sur la conception d'une électrode de dégagement d'oxygène. Afin de ne pas limiter les performances de la cellule complète, cette dernière devra posséder certaines caractéristiques : une faible épaisseur pour ne pas pénaliser la densité d'énergie (massique et volumique) ; une surtension de l'OER inférieure à 450 mV à 10 mA cm⁻², pour ne pas pénaliser le rendement énergétique ; et un faible coût de production, pour ne pas pénaliser le prix final de la batterie.

La conception de l'électrode sera menée en deux phases. En premier lieu, dans le chapitre II, nous tacherons de faire un choix précis de matériau pour la conception de l'électrode en nous focalisant sur des données concernant l'aspect stabilité, obtenues sur 3 000 heures de fonctionnement, et sur des données technico-économiques. Dans un second temps, chapitre III, ce matériau choisi sera étudié plus en détail avec une caractérisation des phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de l'OER.

A l'issue de l'étude du chapitre III, des problèmes de catalyse seront mis en évidence et nous inciteront à étudier l'aspect de la réduction de l'oxygène sous l'angle de vue d'un électrocatalyseur non noble (les oxydes de manganèse). Enfin, le système électrolytique sera étudié dans le chapitre V, au cours duquel nous l'optimiserons vis-à-vis des contraintes électrocatalytiques des électrodes à oxygène.

Nous devons insister sur le fait que l'originalité de cette étude réside dans l'utilisation d'un électrolyte de LiOH saturé, milieu dans lequel, à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée, même à faible concentration. La majorité des études de ces réactions est classiquement réalisée en milieu KOH dilué (< 1 M).

I.5. Références bibliographiques

- [1] CITEPA, www.citepa.org.
- [2] DGEC, www.developpement-durable.gouv.fr.
- [3] W.-j. Cui, H.-j. Liu, C.-x. Wang, Y.-y. Xia, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1587-1589.
- [4] Y. Iriyama, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, K. Kikuchi, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1287-1291.
- [5] X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, Q. Gong, Y.-S. He, L. Pei, L.-J. Zeng, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 691-694.
- [6] H. Liu, G.X. Wang, D. Wexler, J.Z. Wang, H.K. Liu, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 165-169.
- [7] P. Zhang, H.P. Zhang, G.C. Li, Z.H. Li, Y.P. Wu, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1052-1055.
- [8] J.M. Zheng, Z.R. Zhang, X.B. Wu, Z.X. Dong, Z. Zhu, Y. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A775-A782.
- [9] J.S. Thokchom, B. Kumar, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A331-A336.
- [10] S. Foucart, J. Follorou, *Batteries électriques : Virage dangereux*, in: *Le Monde*, 2011.
- [11] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.
- [12] H.A. Gasteiger, W. Vielstich, H. Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2009.
- [13] N. Caqué, *These de doctorat*, Institut Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [14] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M.A. Rosen, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 255-271.
- [15] C. Sarrazin, *Piles électriques*, in: *Techniques de l'ingénieur*, Paris, 2001, pp. D 3 320-321 D 323 320-312
- [16] H. Arai, M. Hayashi, *SECONDARY BATTERIES - METAL-AIR SYSTEMS | Overview (Secondary and Primary)*, in: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 347-355.
- [17] K.F. Blurton, A.F. Sammells, *J. Power Sources*, 4 (1979) 263-279.
- [18] M.L. Doche, *These de doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [19] D. Linden, T.R. Reddy, *Handbook of batteries (3rd edition)* in, McGraw-Hill, New York, 1995, pp. 38.31-38.53.
- [20] K.M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1-5.
- [21] J. Read, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1190-A1195.
- [22] J. Read, K. Mutolo, M. Ervin, W. Behl, J. Wolfenstine, A. Driedger, D. Foster, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1351-A1356.
- [23] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1390-1393.
- [24] Y.-C. Lu, H. Gasteiger, M. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, *ECS Meeting Abstracts*, 1003 (2010) 693.
- [25] Y.-C. Lu, Z. Xu, H.A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 12170-12171.

- [26] Y.-C. Lu, H.A. Gasteiger, E. Crumlin, J. Robert McGuire, Y. Shao-Horn, J. Electrochem. Soc., 157 (2010) A1016-A1025.
- [27] A. Débart, J. Bao, G. Armstrong, P.G. Bruce, J. Power Sources, 174 (2007) 1177-1182.
- [28] S.J. Visco, E. Nimon, B. Katz, ECS Meeting Abstracts, 602 (2006) 389.
- [29] S.J. Visco, Y.S. Nimon, Brevet, US 2004/0197641 A1, 2004.
- [30] S.J. Visco, E. Nimon, B. Katz, L.C.D. Jonghe, M.Y. Chu, in: The 12nd International Meeting on Lithium Batteries, Nara, 2004.
- [31] P. Knauth, Solid State Ionics, 180 (2009) 911-916.
- [32] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, Solid State Ionics, 131 (2000) 79-96.
- [33] O. Büchler, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, D. Sebold, H.P. Buchkremer, Solid State Ionics, 178 (2007) 91-99.
- [34] N.J. Dudney, J. Power Sources, 89 (2000) 176-179.
- [35] J.m. Lee, S.h. Kim, Y. Tak, Y.S. Yoon, J. Power Sources, 163 (2006) 173-179.
- [36] C.S. Nimisha, G.M. Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan, D.C. Cameron, Solid State Ionics, 185 (2011) 47-51.
- [37] C.S. Nimisha, K.Y. Rao, G. Venkatesh, G.M. Rao, N. Munichandraiah, Thin Solid Films, 519 (2011) 3401-3406.
- [38] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, New York, 2005.
- [39] L. Akrou, These de doctorat, Conservatoire National des Arts et métiers, 2005.
- [40] B. Perez-Hernandez, These de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2005.
- [41] I. Roche, These de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.
- [42] P. Stevens, F. Ghamous, O. Fichet, C. Sarrazin, Brevet, WO/2010/128242A1, 2010.
- [43] K. Kinoshita, Electrochemical Oxygen Technology, John Wiley & Sons Ltd, New York, 1992.
- [44] L. Jörissen, J. Power Sources, 155 (2006) 23-32.
- [45] M. Chatenet, in: Séminaire IDEES, Paris, 2010.
- [46] A. De Guibert, in: Séminaire IDEES, Paris, 2010.
- [47] P. Stevens, in: Séminaire IDEES, Paris, 2010.
- [48] S.J. Visco, E. Nimon, L.C. De Jonghe, SECONDARY BATTERIES - METAL-AIR SYSTEMS | Lithium-Air, in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 376-383.

Chapitre II. Etude préliminaire de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu LiOH saturé : choix d'un matériau pour la conception de l'électrode

II.1.	ETAT DE L'ART SUR LES OXYDES DE COBALT CO_3O_4	22
II.1.1.	<i>Comportement électrochimique et propriétés électrocatalytiques</i>	22
II.1.2.	<i>Description cristallographique et influence du dopage</i>	24
II.1.3.	<i>Influence des paramètres de fabrication</i>	25
II.2.	PROCEDURE DE FABRICATION	25
II.2.1.	<i>Méthode par électrodéposition cathodique</i>	26
II.2.2.	<i>Méthode sol gel</i>	27
II.3.	STABILITE DES ELECTRODES EN DEGAGEMENT CONTINU D'OXYGENE	28
II.3.1.	<i>Dispositif et séquence expérimentale</i>	29
II.3.2.	<i>Résultats du test de vieillissement</i>	30
II.3.3.	<i>Discussion et choix d'orientation</i>	34
II.4.	ETUDE DE L'EVOLUTION DE L'ELECTRODE A BASE D'OXYDES DE COBALT, PREPAREE PAR ELECTRODEPOSITION, SUR UNE PERIODE DE 250 HEURES DE VIEILLISSEMENT	36
II.4.1.	<i>Dispositif et séquence expérimentale</i>	36
II.4.2.	<i>Evolutions des courants de réaction sur 250 heures</i>	36
II.4.3.	<i>Analyses de la surface des électrodes à base d'oxydes de cobalt après différents temps de vieillissement</i>	39
II.4.4.	<i>Caractérisation en régime quasi-stationnaire</i>	42
II.5.	CONCLUSION	44
II.6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	46

Depuis un certain nombre d'années, les catalyseurs de la réaction de dégagement d'oxygène (OER) en milieu alcalin (réaction II-1) font l'objet d'un intérêt à nouveau marqué.



Cet engouement renouvelé est étroitement lié aux progrès réalisés dans le domaine des piles à combustible. En effet, si à l'heure actuelle, la quasi-intégralité de l'hydrogène est produite à partir d'hydrocarbure, un des procédés envisagés pour la production de ce combustible serait l'électrolyse de l'eau. Ce procédé est certes plus propre (il ne génère pas de gaz à effet de serre), mais son utilisation reste limitée par son faible rendement énergétique, lié à la grande surtension anodique de dégagement de l'oxygène. Cette importante surtension d'activation de l'OER [1] rend nécessaire l'utilisation d'un électrocatalyseur. Dans ce contexte, l'utilisation d'un milieu alcalin pour ce procédé se justifie par la possibilité de ne pas employer de métaux rares et coûteux, tel que le platine, en tant que catalyseur, ce qui ouvre la voie à une large famille d'oxydes (mixtes) de métaux de transition.

L'étude de la littérature dans ce domaine fait ressortir l'attention particulière portée aux oxydes de métaux de transition sous forme de spinelle. En s'appuyant sur le nombre de publications parues ces dernières années, les oxydes mixtes à base de cobalt semblent être les composés les plus prometteurs pour la catalyse de l'OER, en particulier NiCo_2O_4 [2]. Ce dernier semblerait, en effet, offrir le meilleur compromis coût/disponibilité-stabilité-activité électrochimique [3, 4].

II.1. Etat de l'art sur les oxydes de cobalt Co_3O_4

II.1.1. Comportement électrochimique et propriétés électrocatalytiques

Bien que la réaction de dégagement d'oxygène soit étudiée depuis longtemps sur les oxydes de cobalt, certains phénomènes de catalyse ne sont pas toujours bien compris. Cette difficulté est liée au mécanisme réactionnel complexe de l'OER, qui met en jeu de multiples réactions d'oxydoréduction, à l'état solide, à la surface des électrodes [5].

Lors de l'immersion en solution, la surface des oxydes de cobalt, composée d'espèces Co^{II} et Co^{III} , s'hydrate spontanément [3, 6] ou sous l'action d'un potentiel anodique [5, 7], en composé oxohydroxylé : CoOOH . Plusieurs études ont montré, par le biais d'analyses par voltampérométrie cyclique, que ces composés sont oxydés en Co^{IV} juste avant le début de l'OER, Figure II-1. Il est ici difficile de préciser la nature exacte des espèces Co^{IV} , puisqu'elles peuvent être soit la résultante d'une réaction d'électro-adsorption d'ions OH^- sur les sites CoOOH [5], soit d'une réaction d'oxydation directe de CoOOH en CoO_2 [8, 9]. Néanmoins, ces espèces de surface, à l'état d'oxydation Co^{IV} , sont communément considérées comme étant les sites actifs de l'OER [10].

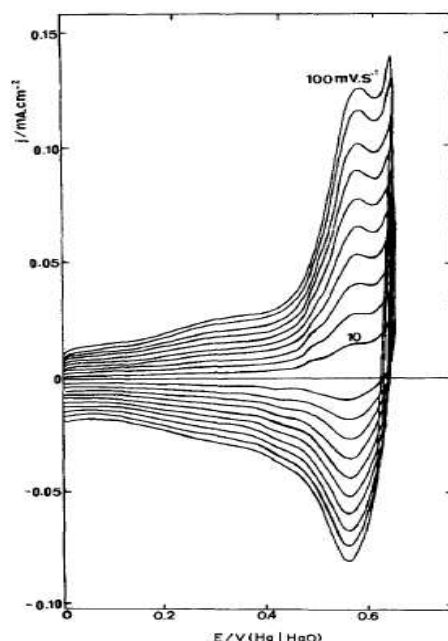
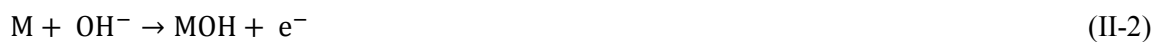


Figure II-1. Voltampérogrammes mesurés sur des oxydes de cobalt Co_3O_4 à différentes vitesses de balayage en potentiel ; $v_b = 10$ à 100 mV s^{-1} ; milieu KOH 1 M ; le pic, précédant l'OER, correspond à la transition électrochimique ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$) [11].

La grande complexité de l'OER se traduit par la présence d'un grand nombre de mécanismes réactionnels dans la littérature. Deux mécanismes sont toutefois mis en avant [8]. Le premier a été proposé par Bockris [12] :



Le second a été proposé par Krasil'shchikov [13] :



Les espèces notées M, présentées dans les mécanismes réactionnels, symbolisent les sites actifs de l'OER. Nous ne nous attarderons pas plus sur la description de ces mécanismes puisque notre étude est, à ce stade, plus orientée vers la sélection d'un catalyseur pertinent pour la conception d'une électrode, plutôt qu'à l'étude spécifique du mécanisme réactionnel d'OER.

II.1.2. Description cristallographique et influence du dopage

La structure cristallographique des oxydes mixtes à base de cobalt a un impact important sur leurs propriétés électrocatalytiques [2]. Les oxydes Co_3O_4 possèdent une structure cristalline de type spinelle, Figure II-2.

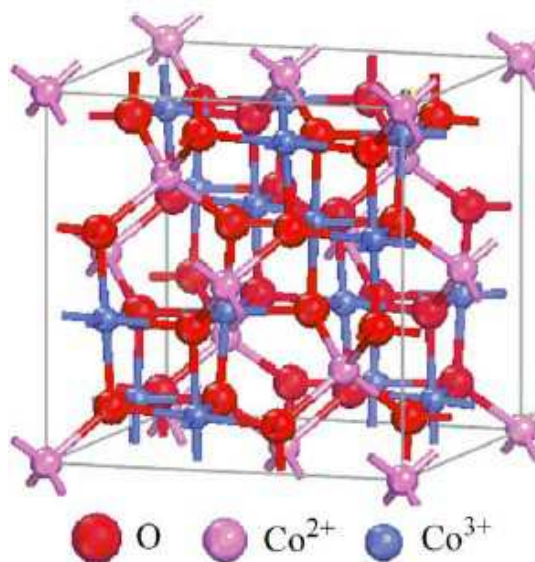


Figure II-2. Représentation de la structure cristalline de l'oxyde Co_3O_4 [14].

Il est courant de représenter la composition chimique de ce type d'oxyde sous la forme $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$, dans laquelle les espèces occupant les sites octaédriques de la structure sont placées entre crochet [15]. Dans les structures spinelles *normales*, les sites tétraédriques sont occupés par les cations divalents et les sites octaédriques par les cations trivalents. Il existe également des spinelles appelés *inverses*, dont les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des cations trivalents et les sites octaédriques par l'autre moitié des cations trivalents et les cations divalents. Lorsque la répartition cationique n'est pas aussi bien définie que dans les deux cas précédents, les spinelles sont qualifiés d'*aléatoires*.

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 possède une structure de type spinelle *normale* mais il est possible de modifier cette conformation par dopage. Nikolov et al. [8], en caractérisant l'influence de dopants sur les performances électrocatalytiques des oxydes de cobalt, ont mis en avant l'effet bénéfique de la présence de Co^{3+} dans les sites tétraédriques de la spinelle. L'intérêt d'un dopage par le nickel est ainsi exacerbé puisqu'il s'insère préférentiellement dans les sites octaédriques et tend à inverser la structure de la spinelle [16]. La formule générale des oxydes de cobalt dopés par le nickel, $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ où x est compris entre 0 et 1, est la suivante : $\text{Co}^{2+}_{1-y}\text{Co}^{3+}_y[\text{Co}^{3+}_{2-x}\text{Ni}^{2+}_y\text{Ni}^{3+}_{x-y}]\text{O}_4$ avec y compris entre 0 et x . Cette imprécision dans la répartition cationique résulte de sa forte dépendance à l'ensemble des paramètres expérimentaux des procédés de fabrication [15]. A titre d'illustration, lors de la synthèse de

NiCo₂O₄, Nikolov et al. [8] ont obtenu le composé Co²⁺[Ni³⁺, Co³⁺]O₄ alors que Kim et al. [17] ont obtenu Co³⁺[Ni²⁺, Co³⁺]O₄.

Le second avantage d'un dopage par le nickel résulte d'une augmentation considérable de la conductivité de l'oxyde [16], pouvant aller jusqu'à un facteur 10⁵.

Ces effets expliquent le fort intérêt porté à l'oxyde mixte NiCo₂O₄, et plus généralement aux oxydes mixtes de type M_xCo_{3-x}O₄ où M est un métal de transition, dans le cadre de la catalyse de l'OER.

II.1.3. Influence des paramètres de fabrication

Les différentes électrodes dédiées à l'OER, présentées dans la littérature, sont classiquement composées d'un substrat conducteur recouvert par un film catalytique fin contenant les oxydes mixtes. Les techniques de déposition employées dans la conception de telles électrodes sont nombreuses. Parmi elles, figurent des méthodes électrochimiques (*électrodéposition anodique* [4, 7]), des méthodes chimiques (*sol-gel* [9, 18]) ou encore physiques (*électrophorèse* [18, 19]). Elles sont, pour la plupart, suivies par une étape de traitement thermique permettant de former les oxydes et/ou d'assurer la tenue mécanique des films catalytiques à la surface des substrats.

La littérature est assez précise quant à la description de la répartition cationique des oxydes formés à la surface des électrodes, mais l'impact des paramètres expérimentaux (température de dépôt, temps et température du traitement thermique, conditions de refroidissement, atmosphère environnante, nature du substrat, *etc.*), sur la composition et les performances électrocatalytiques, demeure ambigu. L'exemple le plus probant concerne l'étape de traitement thermique, qui affecte non seulement la stœchiométrie de l'oxyde [9, 20, 21] mais également la rugosité des films catalytiques [2, 9, 22] et leur stabilité chimique [9]. De manière générale, les faibles températures de traitement thermique génèrent un excès d'oxygène dans la structure des oxydes et augmentent artificiellement l'état d'oxydation des cations ; elles engendrent également la formation de surfaces très rugueuses. Les électrodes ainsi préparées affichent, certes, d'excellentes performances électrocatalytiques initiales, mais au prix d'une stabilité réduite [9].

La conception de ce type d'électrode (substrat revêtu d'un film catalytique) s'articule ainsi autour de la détermination des paramètres optimaux de fabrication permettant d'obtenir le meilleur compromis entre performance et stabilité.

II.2. Procédure de fabrication

Peu d'études rendent compte de la stabilité des électrodes au cours du temps. En outre, lorsque ce paramètre est évoqué, les gammes de temps sont très éloignées [10, 18] de celle de notre étude, *i.e.* 3 000 heures, et les résultats ne sont exposés que de façon sommaire (paramètres cinétiques). Par conséquent, il n'est pas envisageable, *a priori*, de s'orienter vers une technique de fabrication particulière.

Dans ce contexte, nous avons arbitrairement décidé d'optimiser deux techniques de fabrication afin d'étudier la stabilité des électrodes au cours d'un essai de vieillissement préliminaire de 3 000 heures. A l'issue de cette étude, nous devrions être en mesure de définir une voie de fabrication spécifique pour la conception de l'électrode dédiée à l'OER dans les systèmes *lithium-air*.

Nous avons choisi d'évaluer une procédure par électrodéposition cathodique, utilisée au sein EDF dans le cadre de la fabrication de NiCo_2O_4 dédiés aux interconnexions dans les piles à combustibles de type SOFC. Nous avons également souhaité évaluer une procédure de dépôt par méthode *sol-gel*, la plus courante dans la littérature. Dans les paragraphes suivants, nous ne décrirons pas les étapes d'optimisation des procédés mais seulement les paramètres expérimentaux ayant permis l'élaboration des électrodes les plus performantes pour chacune des deux techniques.

Nous avons initialement décidé d'utiliser un substrat en acier 316L, sous la forme d'un tissu ; ce choix s'explique par son faible coût en matière première et une surface géométrique (échelle mésoscopique) développée importante¹. Cependant, ce choix a dû être modifié pour l'utilisation d'un substrat plan et composé d'un acier doux nickelé ; dans le cas de la méthode par *électrodéposition*, un problème d'adhérence des dépôts a été observé et attribué à une différence de paramètre de maille trop importante entre la couche passive de l'acier et les dépôts de nickel et de cobalt ; dans le cas de la méthode *sol-gel*, les dépôts obstruaient de manière aléatoire les pores du tissu et ne permettaient pas de caractériser précisément les électrodes. A ce stade de l'étude, cette modification n'est guère importante, puisqu'il s'agit dans un premier temps de caractériser la stabilité intrinsèque des films catalytiques et non de concevoir une électrode finie.

II.2.1. Méthode par électrodéposition cathodique

Les dépôts par électrodéposition cathodique ont été réalisés dans une cellule spécifique à trois électrodes. L'électrode de travail, d'une surface géométrique de 1 cm^2 , a été placée à équidistance entre deux contre-électrodes en acier 316L, d'une surface projetée de 6 cm^2 chacune, de manière à recouvrir uniformément ses deux faces. Nous avons successivement effectué un dépôt de cobalt, un

¹ La surface géométrique du tissu d'acier 316L est de $3,14 \text{ cm}^2$ pour une surface apparente de 2 cm^2 (deux faces d'une électrode plane de surface projetée égale à 1 cm^2), *cf.* Annexe 1. Les valeurs de densité de courant mesurées sur ce type de tissu, et présentées dans la suite de l'étude, prennent en compte cette valeur de $3,14 \text{ cm}^2$.

dépôt de nickel et un dépôt de cobalt. Les électrolytes à partir desquels ont été réalisés les dépôts de cobalt et de nickel, sont, respectivement, des solutions à 0,3 M de CoSO_4 et à 0,2 M de NiSO_4 . Les paramètres de dépôts optimaux sont : une température de bain de 50°C , une densité de courant de dépôt i égale à -1 mA cm^{-2} et un temps de dépôt de 1 500 s. Ces paramètres conduisent, théoriquement, à une croissance de couche d'épaisseur de 500 nm par dépôt.

Chaque électrode ainsi préparée a ensuite été traitée thermiquement, sous air, suivant une séquence particulière ; une montée en température de 25°C jusqu'à 400°C à une vitesse de 1°C min^{-1} , suivie d'un maintien de deux heures à $T = 400^\circ\text{C}$ et une redescente jusqu'à 25°C à une vitesse de 1°C min^{-1} .

L'état de surface de l'électrode a été observé par MEB, Figure II-3.

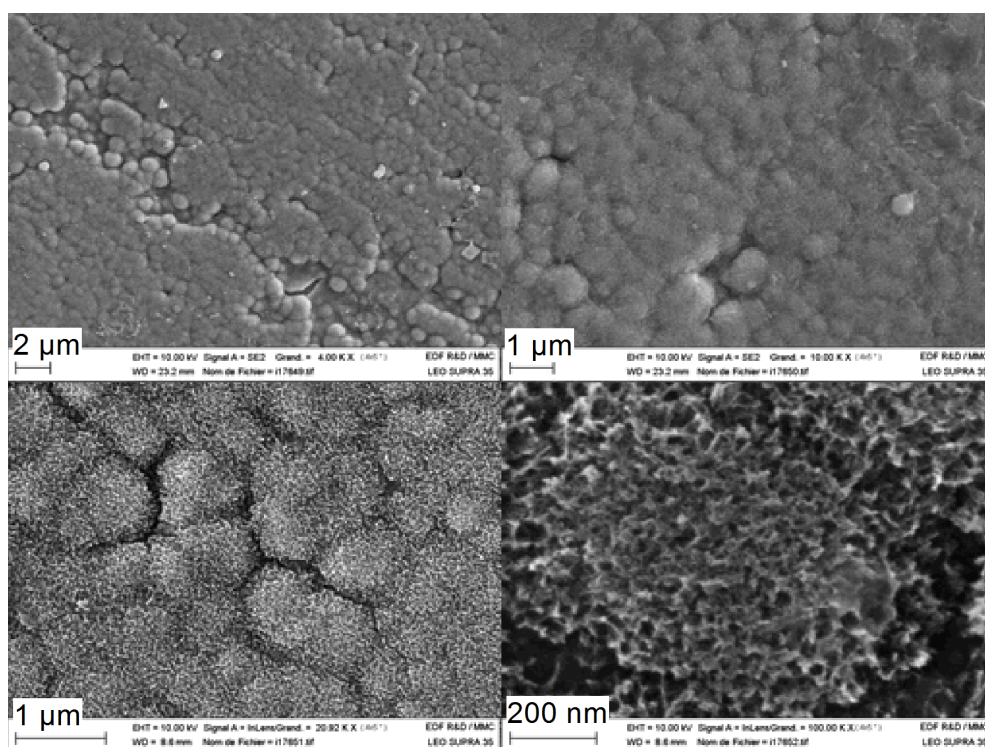


Figure II-3. Observation MEB de l'électrode préparée par *électrodéposition*.

Nous avons, en outre, essayé de réaliser des dépôts simultanés de nickel et de cobalt mais aucune des électrodes fabriquées n'a montré de performance, vis-à-vis de l'OER, supérieure à celle fabriquée par le procédé décrit ci-dessus.

II.2.2. Méthode sol gel

L'intérêt principal de cette méthode réside dans la possibilité de mélanger les composés à l'échelle moléculaire et d'obtenir aisément une composition cationique souhaitée. Cependant, aucun des essais réalisés dans l'optique de fabriquer un oxyde de NiCo_2O_4 n'a été concluant en termes de performance vis-à-vis de l'OER.

Le procédé, décrit ici, a été élaboré à partir de la procédure développée par Singh et al. [23]. Nous avons mélangé les précurseurs en proportion stœchiométrique, soit l'équivalent de 0,1 M de CoSO_4 et 0,2 M de LiOH. Le précipité formé, $\text{Co}(\text{OH})_2$, a été filtré puis abondamment rincé à l'eau déminéralisée. Il a ensuite été séché durant 24 heures à l'air ambiant et dissous dans un minimum d'acide acétique pur pour donner un gel de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Le gel a été appliqué au pinceau sur les deux faces du substrat, d'une surface géométrique de 1 cm^2 , puis a été oxydé en Co_3O_4 par traitement thermique sous air à 350°C durant 30 minutes.

L'état de surface de l'électrode a été caractérisé par MEB, Figure II-4 ; il est visuellement comparable à celui présentée par singh et al. [23] pour le même ratio Li/Co.

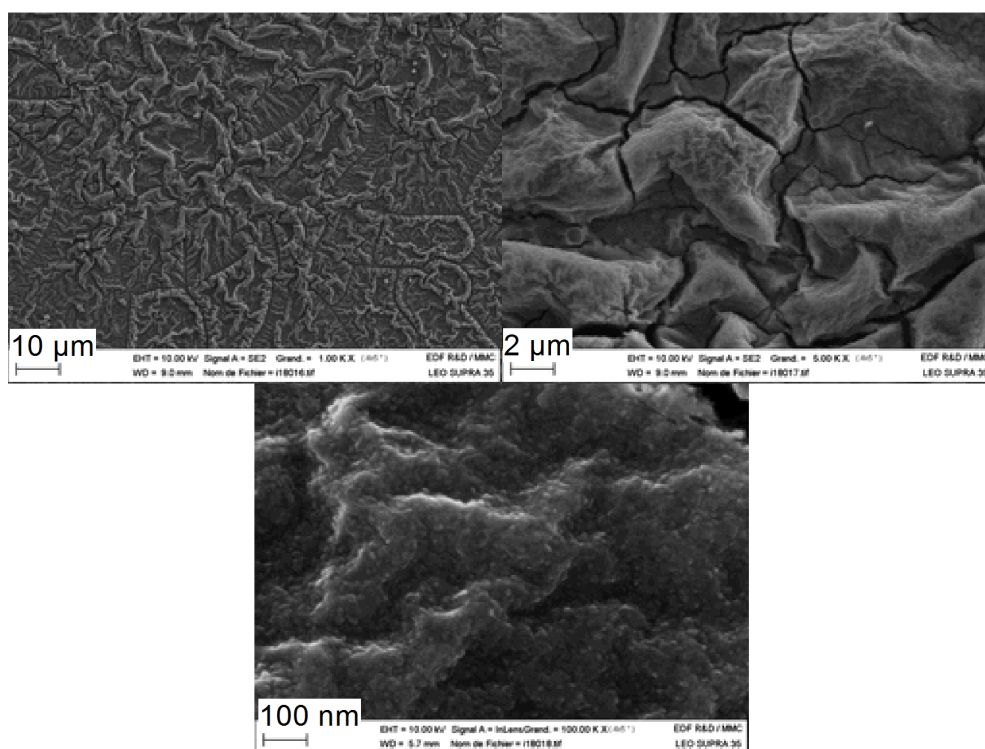


Figure II-4. Observation MEB de l'électrode préparée par la méthode *sol-gel*.

II.3. Stabilité des électrodes en dégagement continu d'oxygène

Le but de cette partie est de s'assurer préalablement de la stabilité des électrodes sur un temps de fonctionnement d'au minimum 3 000 heures. Ce test doit ainsi permettre de définir l'orientation à

choisir quant à la technique de fabrication d'une électrode dédiée à l'OER dans le cadre du développement des batteries *lithium-air aqueux*. Un électrolyte saturé en LiOH a été utilisé pour assurer une meilleure représentativité en vue de l'application.

Il faut également préciser que cette étude de la stabilité est une étude préliminaire : en ce sens, nous n'avons pas cherché à contrôler de manière absolue les différents paramètres expérimentaux.

II.3.1. Dispositif et séquence expérimentale

Le test de stabilité a été réalisé dans une cellule électrochimique² à trois électrodes, comprenant une électrode de référence de type [Hg/HgO - 1 M KOH] ($E \approx 0,1$ V vs. ENH) et une contre-électrode en acier 316L ($S_{\text{géo}} = 18 \text{ cm}^2$). Les gaz oxygène et hydrogène produits dans la cellule, quasi-hermétique, sont en légère surpression, ce qui limite l'entrée de CO_2 et donc le phénomène de carbonatation de l'électrolyte. Un premier test réalisé dans une cellule non quasi-étanche, Figure II-5, a montré une diminution rapide (dès *ca.* 50 h) de la densité de courant, en raison de la formation d'une pellicule de carbonates de lithium à la surface de l'électrode. En effet, le champ de potentiel dans l'électrolyte a engendré la migration des ions CO_3^{2-} au voisinage de l'électrode de dégagement d'oxygène. Ces ions, très peu soluble en milieu LiOH [24], ont précipité sous forme de Li_2CO_3 à la surface de l'électrode et finalement bloqué les sites actifs de la réaction.

Le test de vieillissement a été mené dans une solution électrolytique de LiOH 5 M et à un potentiel constant de 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] (chute ohmique non compensée). La polarisation a été stoppée toutes les douze heures afin de suivre l'évolution du système par spectroscopie d'impédance électrochimique (contrôle galvanostatique : $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, $\Delta i = 0.8 \text{ mA cm}^{-2}$, $100 \text{ kHz} > f > 150 \text{ mHz}$) et par voltampérométrie cyclique ($v_b = 5 \text{ mV s}^{-1}$, de 0 à 1 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]). Les tests électrochimiques ont été pilotés avec un potentiostat-galvanostat Biologic® (modèle VMP3) contrôlé par le logiciel EC-Lab® V10. Les points de mesure, figurant sur les représentations graphiques des tests de vieillissement, ont été relevés au milieu des cycles de douze heures de polarisation, *i.e.* six heures après l'application du potentiel.

² Cette cellule a été fabriquée à partir de polystyrène cristal, matériau possédant une relativement bonne stabilité chimique au contact de solutions alcalines. Néanmoins, nous n'avons pas pu obtenir d'indication précise quant à la possible présence d'additif.

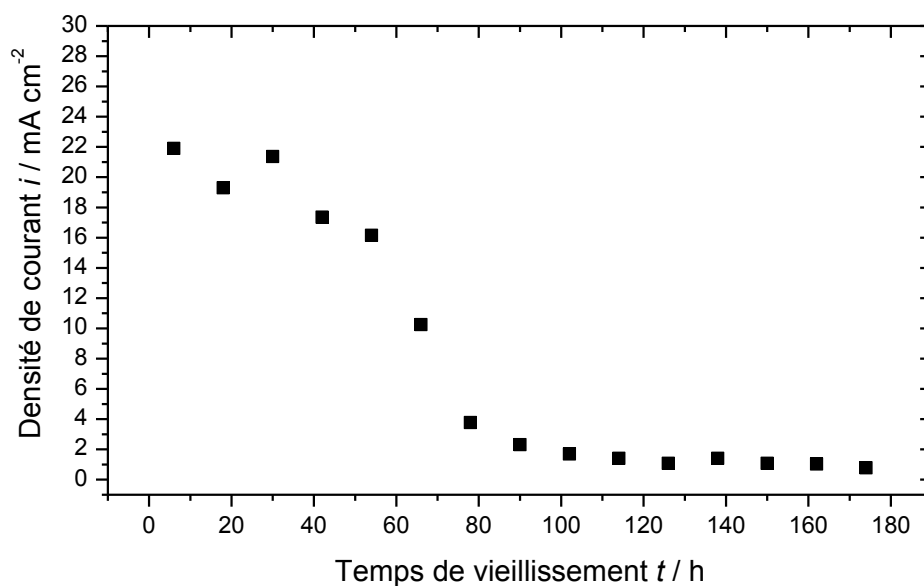


Figure II-5. Evolution de la densité de courant, de l'électrode préparée par *électrodéposition*, au cours d'une polarisation constante à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $20^{\circ}\text{C} < T < 28^{\circ}\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 1 \text{ cm}^2$; cellule non hermétique aux gaz ; chute ohmique non compensée.

II.3.2. Résultats du test de vieillissement

En plus des électrodes à base d'oxydes de cobalt, préparés par *électrodéposition* et la méthode *sol-gel*, nous avons étudié la stabilité d'un tissu d'acier 316L. Etant le substrat envisagé pour la conception de l'électrode, il est, en effet, intéressant de connaître son comportement soumis aux mêmes conditions que les films. Des défauts de fabrication mais également des écaillages des films au cours du vieillissement sont probables (*cf.* ci-après) et le placerait dans les mêmes conditions de polarisation et au contact direct de l'électrolyte.

Nous observons, Figure II-6, beaucoup de variations dues à un contrôle approximatif des paramètres expérimentaux et notamment celui de l'effet de la température. Nous avons également pu constater une stratification de l'électrolyte dans les cellules, avec la formation et une accumulation progressive de cristaux de LiOH à proximité de la contre-électrode. Ce phénomène a été d'autant plus marqué dans le cas de l'acier 316L que les courants mesurés ont été plus importants (grande surface géométrique).

Ces problèmes expérimentaux rendent donc incorrecte une comparaison des performances électrocatalytiques des électrodes³ à partir de ces résultats. Ce constat est d'autant plus pertinent que les potentiels réels d'électrodes ne sont pas rigoureusement identiques à cause du phénomène de chute

³ Les performances électrocatalytiques d'électrodes fabriquées par *électrodéposition* et du tissu d'acier 316L seront caractérisées de manière précise, en régime quasi-stationnaire, dans la partie II.4.4.

ohmique dans l'électrolyte. D'après les mesures de spectroscopie d'impédance, les chutes ohmiques sont estimées, respectivement, pour l'électrode fabriquée par *électrodéposition*, pour l'électrode fabriquée par la méthode *sol-gel* et le tissu d'acier 316L, à 15 mV, 6 mV et 25 mV. Bien que de telles différences puissent paraître *a priori* minimales, elles peuvent induire de fortes disparités au niveau des densités de courant mesurées puisque les pentes de Tafel évaluées sur ces électrodes sont de l'ordre de 45 mV dec^{-1} (cf. II.4.4 et III.5.1).

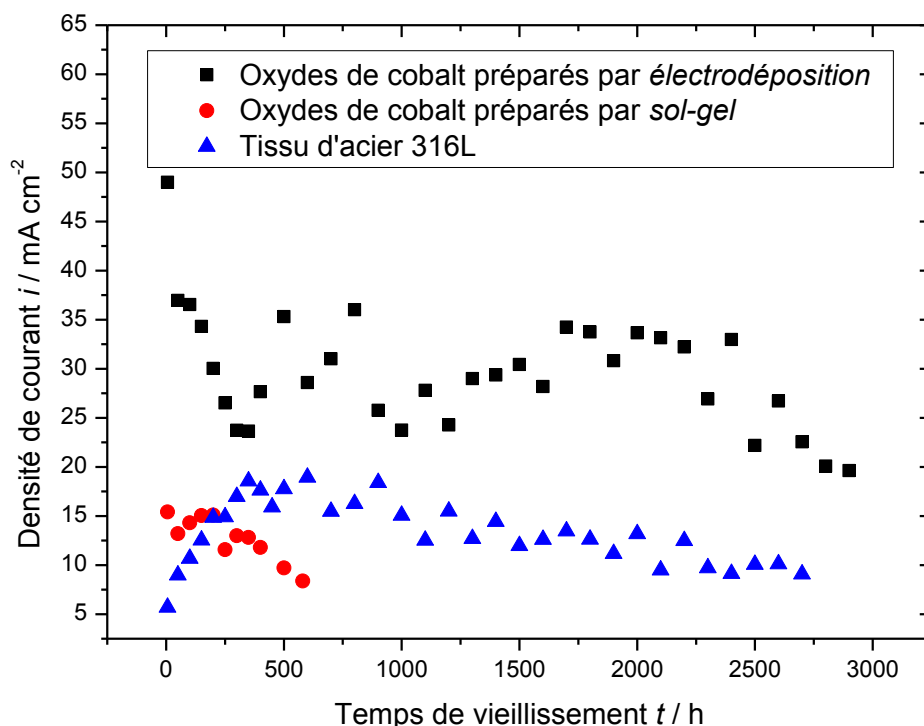


Figure II-6. Résultats des essais de vieillissement en fonctionnement à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $5^{\circ}\text{C} < T < 35^{\circ}\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 1 \text{ cm}^2$ pour les oxydes de cobalt et $S_{\text{géo}} = 3,14 \text{ cm}^2$ pour le tissu d'acier 316L ; chute ohmique non compensée.

Après une rapide diminution, l'électrode fabriquée par *électrodéposition* montre une bonne stabilité électrochimique ; la tendance générale à la baisse, pourrait provenir d'un problème de carbonatation progressive de l'électrode⁴. Les observations réalisées par MEB, Figure II-7, révèlent cependant une profonde évolution de la surface de l'électrode et probablement de la structure cristalline des oxydes qui la composent.

Les résultats pour l'électrode préparée par la méthode *sol-gel*, attestent d'une densité de courant stable sur les 250 premières heures de vieillissement suivie d'une rapide diminution. Visuellement, le film présentait des pertes de matières, signe d'une tenue mécanique amoindrie. Ce constat a été confirmé

⁴ Voir la discussion dans le cas du vieillissement de l'acier 316L.

par un arrachement total de la couche lors un rinçage à l'eau déminéralisée⁵. Par rapport à l'électrode préparée par *électrodéposition*, cette faible tenue mécanique a pour origine le procédé de fabrication même : le film catalytique forme une *coque* autour du substrat interagissant très faiblement avec lui. Au contraire, dans le cas des films préparés par *électrodéposition*, chaque couche atomique est liée à celle qui lui est sous-jacente, ce qui assure une bonne tenue mécanique. La stabilité physico-chimique ainsi offerte par le procédé de fabrication *sol-gel* n'est donc pas suffisante pour notre application et cette voie de fabrication peut, d'ores et déjà, être écartée.

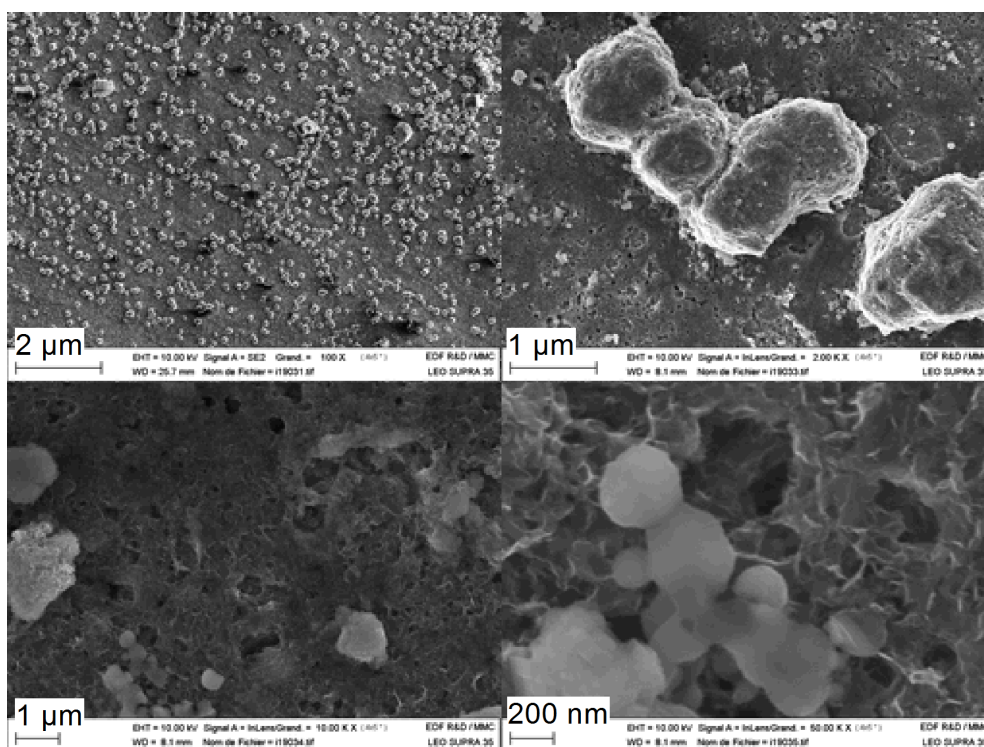


Figure II-7. Observation par MEB de la surface de l'électrode à base d'oxydes de cobalt, fabriquée par *électrodéposition*, après 3 000 heures de fonctionnement à un potentiel constant de 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

Deux tendances sont observables dans le cas de l'acier 316L : une phase ascendante de 0 à 250 heures, suivie par une phase de lente décroissance jusqu'à 3 000 heures. Nous avons confirmé que cette phase décroissante a été provoquée par un phénomène de carbonatation de l'électrode, sans lequel les performances auraient consisté en un palier de densité de courant, Figure II-8. Les résultats de ce second test ont été acquis à l'aide d'un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux (principalement étanchéité de la cellule et température de fonctionnement). Les chutes observées à 800 heures et 1 300 heures ont été engendrées par un ajout d'eau dans la cellule afin de compenser la consommation d'électrolyte provoquée par les réactions électrochimiques. Cet essai nous a également

⁵ Le rinçage est une condition sine-qua-none pour bloquer les phénomènes de carbonatation de la surface des électrodes lorsque celle-ci sont sorties de l'électrolyte.

permis de vérifier le comportement initial de l'acier 316L, caractéristique d'une phase d'*activation* de l'électrode. Bien que les densités de courant mesurées soient inférieures à celle de l'électrode de cobalt préparée par *électrodéposition*, l'électrode d'acier 316L semble exhiber une activité électrocatalytique appréciable vis-à-vis de l'OER. En effet, compte tenu de la chute ohmique, le potentiel réellement appliqué à l'électrode d'acier 316L est inférieure de 10 mV à celui appliqué à l'électrode préparée par *électrodéposition*. De surcroît, l'acier 316L possède également une bonne stabilité électrochimique.

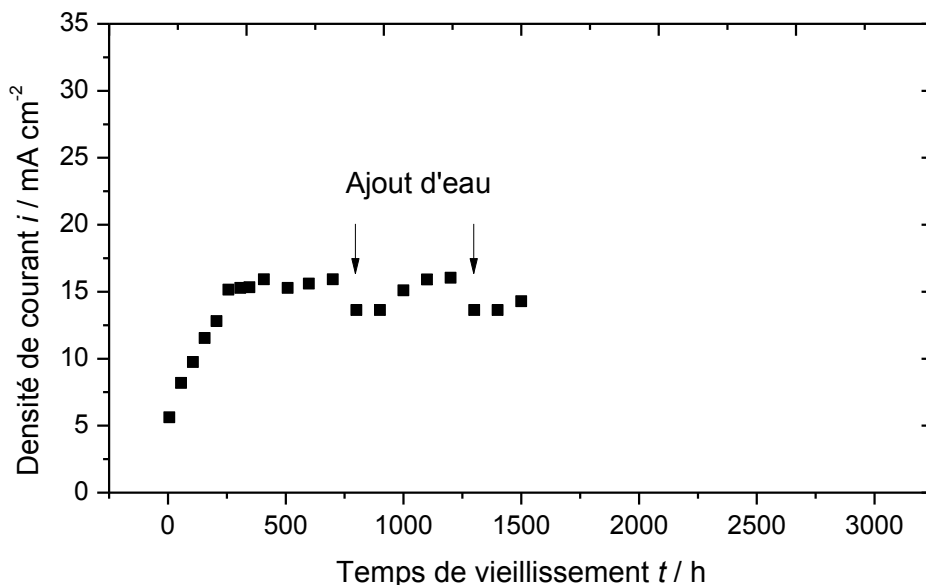


Figure II-8. Résultat d'un essai de vieillissement de 1 500 heures sur autre tissu d'acier 316L dans une cellule bien hermétique et thermostatée ; fonctionnement à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 3,14 \text{ cm}^2$; chute ohmique non compensée.

Les observations MEB du tissu d'acier 316L, Figure II-9, ont mis en évidence un fort impact du vieillissement en fonctionnement continu sur la structure externe des fibres d'acier, avec la formation d'une couche poreuse. Néanmoins, le tissu a gardé une parfaite intégrité avec un diamètre de fibre inchangé ($\approx 25 \mu\text{m}$). L'OER étant une réaction de surface, l'augmentation des performances durant la période d'*activation* pourrait être étroitement liée à la formation de cette couche poreuse, et en particulier à un accroissement non négligeable de l'aire réelle développée par l'électrode.

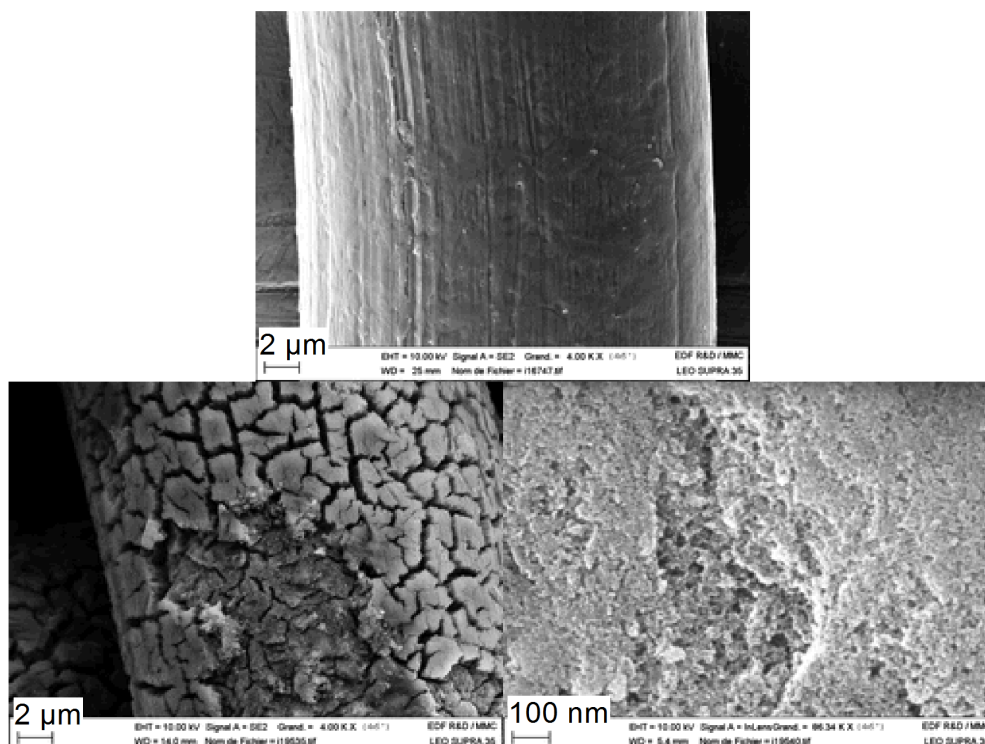


Figure II-9. Observation par MEB du tissu d'acier 316L neuf (en haut) et après 3 000 heures de fonctionnement (en bas) à un potentiel constant de 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

Un arrachement de matière est repérable au niveau du croisement des fibres sur l'électrode vieillie. Ce phénomène s'explique par la forme du substrat : les zones de croisement sont plus accessibles aux ions hydroxydes grâce à une possible meilleure évacuation des bulles. Il en résulte une densité de courant locale plus importante et donc un dégagement gazeux plus violent. Nous devons également noter que l'état de surface dans cette zone est visuellement très similaire au reste du tissu, avec une épaisseur plus faible. En faisant l'hypothèse que les phénomènes d'arrachement aient été équi-répartis dans le temps et que cette couche poreuse catalyse effectivement l'OER, un impact progressif aurait été observé sur les densités de courant mesurées si cette couche n'avait pas été régénérée *in situ* en fonctionnement. Les performances stables de la Figure II-8 montrent que la reconstitution du film a permis de contrebalancer en temps réel les pertes de matière et a favorisé l'obtention de performances électrocatalytiques presque constantes au cours de 3 000 heures de fonctionnement. Cet avantage provient de l'utilisation d'une électrode pouvant être qualifiée de *massive* par comparaison aux électrodes constituées d'un substrat recouvert par un film catalytique : dans cette dernière configuration, la matière active ne peut en effet être remplacée et l'électrode risque une désactivation progressive au cours du temps (*cf.* les résultats obtenus pour l'électrode préparée par méthode *sol-gel*).

II.3.3. Discussion et choix d'orientation

L'étude du vieillissement des électrodes a montré que toutes les techniques de fabrication ne sont pas viables dans le cadre de notre étude, pour laquelle une stabilité électrochimique sur une longue période est indispensable. A l'instar de la méthode *sol-gel*, les techniques de fabrication n'induisant qu'une faible interaction entre le film catalytique et le substrat, ne sont pas envisageables.

Bien que la réponse électrochimique de l'électrode préparée par *électrodéposition* ait été globalement stable au cours du temps, une profonde modification de sa surface a été observée. Elle peut probablement se traduire par une évolution de la structure cristalline des oxydes qui la composent. Ce phénomène nous amène à nous questionner sur la pertinence de la conception d'une électrode à base d'oxydes, dont les structures seraient initialement bien maîtrisées. D'un point de vue fondamental, ce choix est clairement justifié puisqu'il permet d'améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques en jeu lors de l'OER. Toutefois, en pratique, ce choix est beaucoup moins justifiable : que ce soit pour l'électrode préparée par *électrodéposition* (chute rapide des performances), ou pour le tissu d'acier 316L (période d'*activation*), la surface et la composition des électrodes semblent avoir spontanément évolué vers un état de pseudo-équilibre en réponse aux conditions expérimentales appliquées.

Les résultats obtenus pour l'acier 316L ont été assez inattendus et répétables. Le début de l'expérience a montré une période initiale dite d'*activation*, durant laquelle la densité de courant mesurée a augmenté. Elle a été suivie par un palier de densité de courant, abstraction faite du problème de carbonatation. Compte tenu de la différence de la valeur du potentiel réel appliqué aux électrodes, les performances catalytiques de l'acier 316L semblent équivalentes à celles de l'électrode préparée par *électrodéposition*. Les observations MEB ont mis en évidence la formation d'une couche poreuse de surface mais sans que l'électrode n'ait été impactée par une importante dissolution. *A priori*, la période d'*activation* de l'électrode semble donc étroitement liée à la formation de cette couche poreuse. Si cette hypothèse se révélait correcte, et dans le cas d'un arrachement de matière active, une électrode en acier 316L posséderait un avantage indéniable puisque le film catalytique, à sa surface, peut se restructurer *in situ*.

Sur la base de ces résultats, auxquels s'ajoutent des facteurs économiques, l'acier 316L semble être le matériau le plus pertinent pour une application industrielle en tant qu'électrode de dégagement dans les batteries *lithium-air aqueux*. En effet, la différence de prix des matières premières est importante : 38 000 \$ par tonne de cobalt et 6 000 \$ par tonne d'acier 316L. De plus, de part sa conception, l'utilisation de cobalt nécessite l'utilisation d'un substrat en acier 316L, ce qui représentera un surcoût de production. Le dernier aspect, que nous évoquerons et qui justifie notre choix d'orientation, est lié à la toxicité du cobalt pouvant financièrement se répercuter sur les procédés de fabrication, d'utilisation et de recyclage des électrodes.

Nous nous orienterons donc vers l'utilisation d'une électrode à base d'acier 316L dans la suite de notre étude, chapitre III. Néanmoins, dans l'immédiat, nous allons apporter plus de précision sur le comportement des électrodes à base d'oxydes de cobalt, préparées par *électrodéposition*, au cours d'un vieillissement sur une période de 250 heures.

II.4. Etude de l'évolution de l'électrode à base d'oxydes de cobalt, préparée par électrodéposition, sur une période de 250 heures de vieillissement

II.4.1. Dispositif et séquence expérimentale

Le dispositif et la séquence expérimentale sont en tous points identiques à ceux décrits dans la partie II.3.1. Pour les besoins expérimentaux, nous avons préparé trois électrodes à base d'oxydes de cobalt suivant la procédure décrite dans la partie II.2.1, avec pour seule différence l'utilisation d'un substrat de 2 cm². Sur ces trois électrodes, la première n'a subi aucun vieillissement, la seconde a subi un vieillissement de 100 heures et la troisième un vieillissement de 250 heures.

II.4.2. Evolutions des courants de réaction sur 250 heures

Nous observons, Figure II-10, des disparités non négligeables entre les performances initiales exhibées par les deux électrodes, préparées sur des surfaces de 2 cm², et celle étudiée dans la partie II.3 (Figure II-6). Ces différences ne peuvent pas s'expliquer par un effet de rugosité, Figure II-3 et Figure II-11. En effet, malgré des états de surface différents, elles possèdent de grandes surfaces développées (échelle microscopique). L'hypothèse la plus plausible est donc une variation de la composition cationique de l'oxyde. Ces résultats témoignent bien de la difficulté de contrôle des procédés de fabrication d'électrodes. Cet exemple est, de surcroît, assez représentatif puisque la modification de la taille du substrat, apparemment non influant sur le procédé, a conduit à l'obtention de résultats hétérogènes.

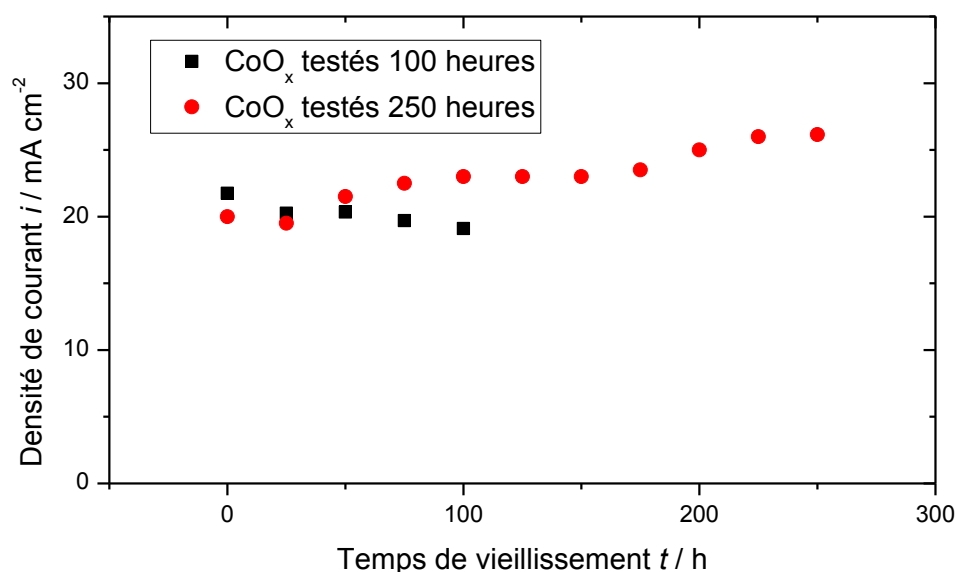


Figure II-10. Evolution du comportement de deux électrodes, préparées par *électrodéposition* suivant une procédure identique, au cours d'un essai de vieillissement en fonctionnement continu à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $T = 23^{\circ}\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; chute ohmique non compensée.

Par ailleurs, les deux électrodes semblent avoir des comportements divergents. La densité de courant mesurée pour l'électrode vieillie 250 heures augmente tandis que celle mesurée pour l'électrode vieillie 100 heures diminue. Ce phénomène ne peut pas non plus s'expliquer d'après les observations MEB puisque les surfaces sont visuellement semblables (Figure II-11 à Figure II-13). Sur ce point, nous pouvons néanmoins noter une légère modification de la surface de l'électrode vieillie 250 heures. Les cristaux sont en effet moins bien définis et pourraient témoigner d'un phénomène de dissolution de la couche d'oxydes, ce qui n'est pas incompatible avec les observations MEB de la Figure II-7.

Nous avons donc cherché à obtenir une information sur la composition et la structure des composés à la surface de l'électrode.

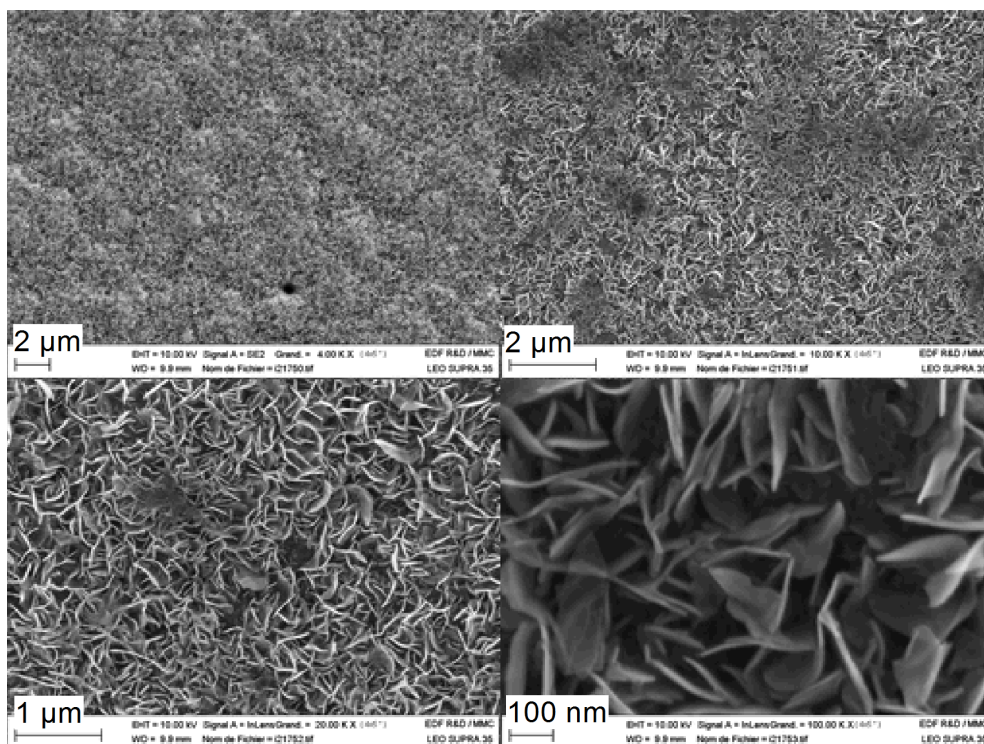


Figure II-11. Observation MEB de la surface d'une électrode à base d'oxyde de cobalt, préparée par *électrodéposition*, sans vieillissement.

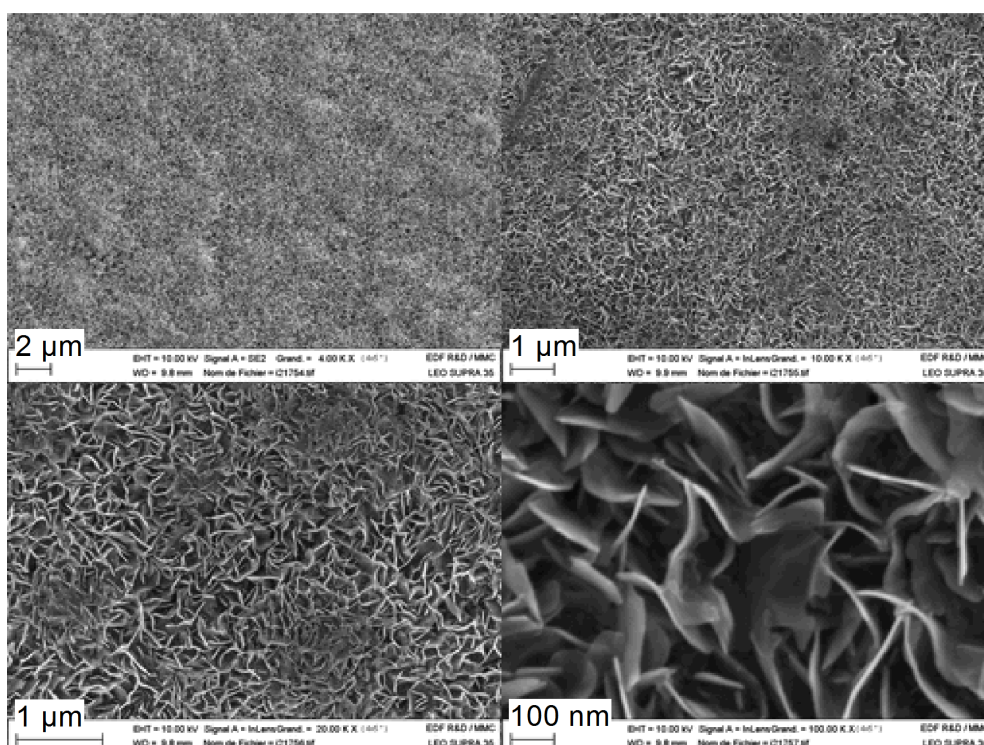


Figure II-12. Observation MEB de la surface d'une électrode à base d'oxyde de cobalt, préparée par *électrodéposition*, après 100 heures de vieillissement en fonctionnement continu à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

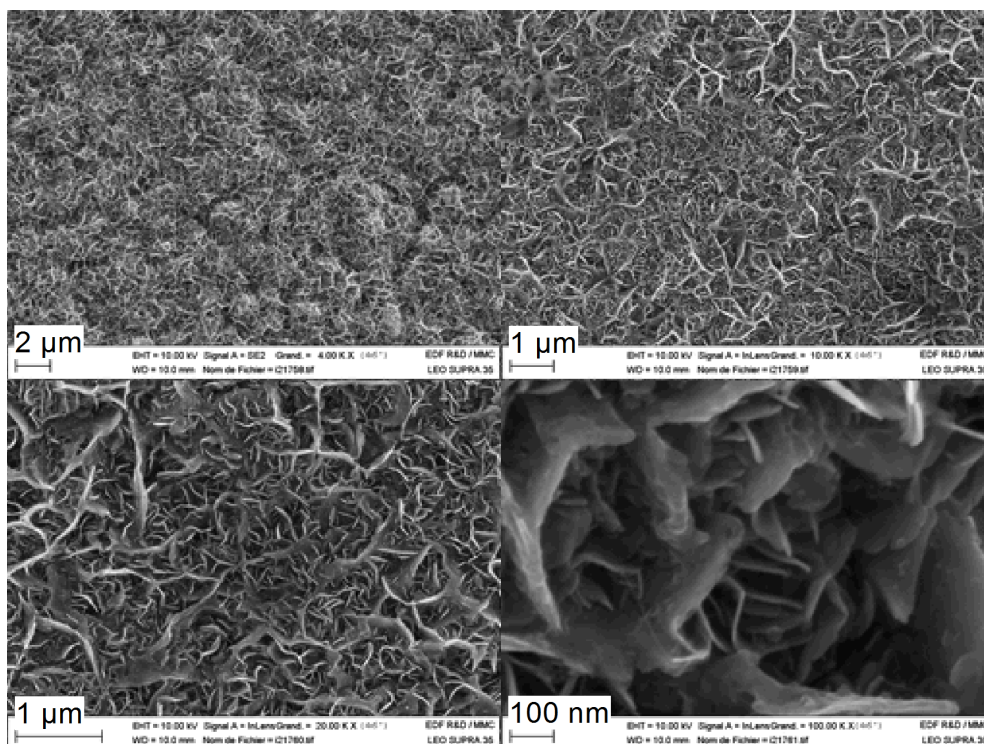


Figure II-13. Observation MEB de la surface de l'électrode à base d'oxyde de cobalt, préparée par *électrodéposition*, après 250 heures de vieillissement en fonctionnement continu à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

II.4.3. Analyses de la surface des électrodes à base d'oxydes de cobalt après différents temps de vieillissement

Les analyses X-EDS de la surface des électrodes, Figure II-14, révèlent la présence de fer en plus ou moins forte concentration. Etant donnée la puissance du faisceau (donnant lieu à une profondeur d'analyse d'environ 1,3 µm pour un matériau dense) et l'épaisseur du nickelage⁶ ($\approx 3 \mu\text{m}$), la présence de fer s'explique par un dépôt parasite au cours de la procédure d'électrodéposition. Son origine est due à une dissolution partielle des contre-électrodes qui aurait été suivie par une redéposition anodique à l'électrode de travail des espèces dissoutes. De manière quantitative, nous voyons néanmoins que sa concentration diminue au cours du vieillissement, ce qui s'explique par sa faible stabilité en milieu alcalin et sous polarisation anodique.

L'origine du nickel analysée peut provenir de l'analyse de la couche intermédiaire déposée par *électrodéposition* ; il n'est pourtant pas possible d'exclure qu'une partie de la couche de nickelage ait été analysée, l'épaisseur maximale de la couche catalytique étant de $1,5 \mu\text{m}$ ⁷ (*i.e.* voisine de la profondeur de la « poire » d'émission [25]). Néanmoins, des incertitudes demeurent puisque cette

⁶ Cf. Annexe 1.

⁷ Comme cela sera confirmé plus loin, par les diagrammes de DRX, cette couche est essentiellement dense et métallique. Seule une faible épaisseur (au maximum 500 nm) de cette couche a été oxydée au cours du traitement thermique.

technique de caractérisation nécessite d'ordinaire des échantillons plans et polis, ce qui n'est pas le cas de nos électrodes (rugueuses et de planéités imparfaites).

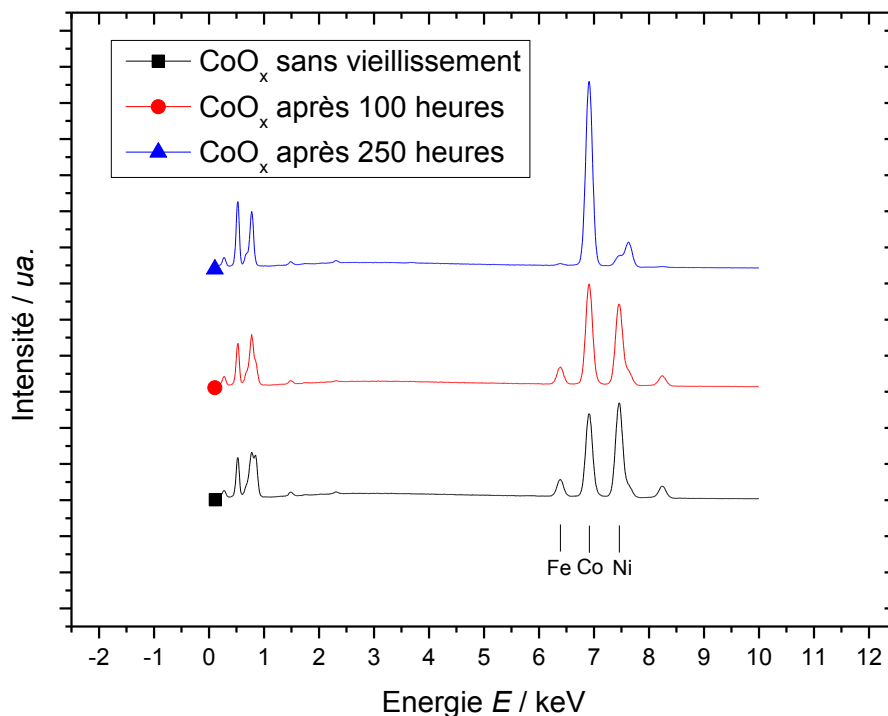


Figure II-14. Analyses X-EDS des trois électrodes à base d'oxydes de cobalt à différents temps de vieillissement (0, 100 et 250 heures) ; analyses réalisées sur 0,035 cm² de la surface des électrodes ; acquisition limitée à 500 000 coups ; puissance du faisceau d'électrons égale à 20 keV ; seules les raies K α du fer, cobalt et nickel sont notées.

Les résultats obtenus sont similaires dans le cas de l'électrode non vieillie et de l'électrode vieillie 100 heures en fonctionnement continu. En revanche, les résultats obtenus sur l'électrode vieillie 250 heures montrent une plus forte teneur en cobalt, ce qui tend à invalider la présence de l'oxyde mixte NiCo_2O_4 à la surface de l'électrode. Ce constat n'est pas surprenant, compte tenu de la faible température de traitement thermique des électrodes (400°C) : une homogénéisation des couches métalliques et superposées n'a pu avoir lieu que dans une zone très restreinte au niveau des interfaces Ni|Co.

La faible précision des analyses X-EDS et leur caractère trop localisé (en extension latérale), ne permettant d'étudier qu'une faible partie de la surface des électrodes, nous a poussé vers une autre

technique de caractérisation : la DRX en incidence rasante⁸, Figure II-15. Ces analyses sont, *a priori*, plus précises puisqu'elles permettent de sonder l'intégralité de la surface des électrodes.

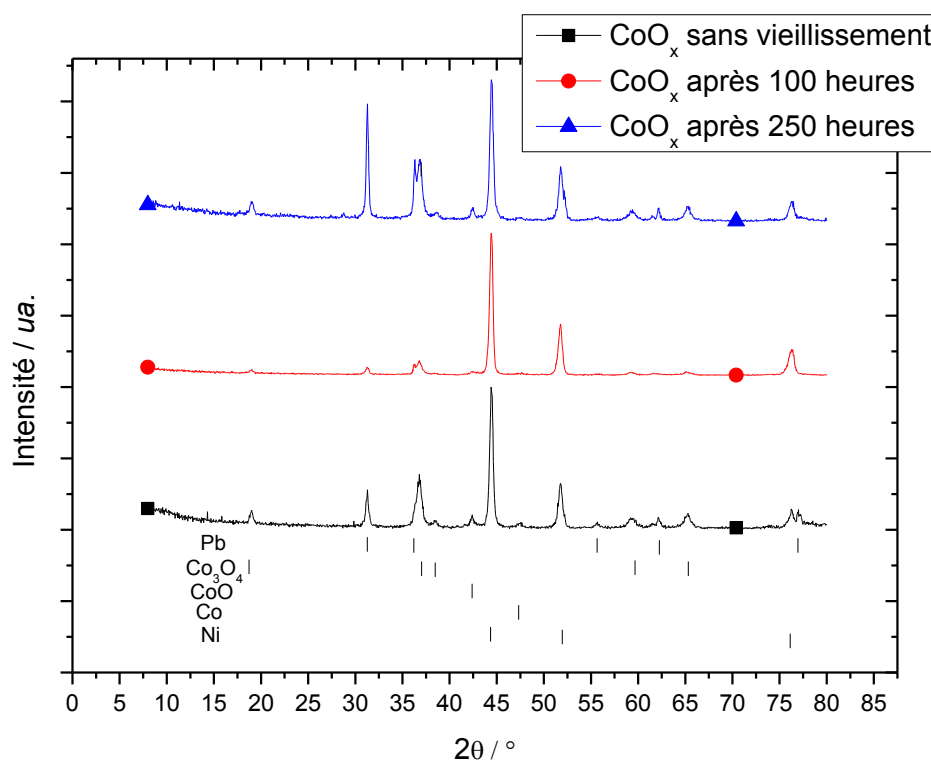


Figure II-15. Analyses par DRX en incidence rasante des électrodes à base d'oxydes de cobalt, préparées par *électrodéposition* sur des substrats de 2 cm², à différents temps de vieillissement (0, 100 et 250 heures) ; la surface analysée est de 1 cm² ; source CuK α ; les diagrammes ont été normés par rapport à l'intensité de son pic le plus important.

La présence de plomb sur ces analyses s'explique par le besoin d'écranter une partie du faisceau de rayon X, plus large que les électrodes. Sur les trois électrodes, des pics importants et caractéristiques du nickel métallique sont visibles. L'origine de ce nickel (substrat ou sous couche électrodéposée) ne peut pas être précisée, puisqu'il est impossible de connaître exactement la profondeur d'analyse⁹.

Cette technique de caractérisation montre néanmoins que les films catalytiques à la surface de l'électrode non vieillie et de l'électrode vieillie 250 heures sont équivalents, alors que celle de l'électrode vieillie 100 heures est très pauvre en oxyde de cobalt. Cette différence pourrait être attribuée à une mauvaise planéité de l'électrode et à l'analyse d'une profondeur plus importante du film d'oxydes dans ce dernier cas.

⁸ Des analyses par DRX classique ont montré qu'il n'était pas possible de caractériser les films catalytiques à la surface des électrodes à cause de leur faible épaisseur : seul le substrat était visible.

⁹ Elle dépend de l'angle d'incidence du faisceau de rayon X et peut donc être modifiée par une planéité imparfaite des échantillons.

En outre, nous pouvons constater la présence, à la surface des trois électrodes, d'oxydes de cobalt sous la forme de spinelle : Co_3O_4 , ce qui valide notre protocole de fabrication d'électrodes à base d'oxydes de cobalt. Ces résultats, par l'absence d'oxydes de nickel et la présence de cobalt métallique, montrent également que le traitement thermique n'a agit que sur une très faible épaisseur du dépôt métallique : moins de 500 nm de métal ont été oxydés.

Au final, en considérant les observations MEB (Figure II-11, Figure II-12 et Figure II-13), montrant une similarité visuelle des couches catalytiques ; les résultats d'analyses X-EDS (Figure II-14), indiquant une similarité entre l'électrode non vieillie et l'électrode vieillie 100 heures ; et les résultats d'analyses par DRX (Figure II-15), montrant une similarité entre l'électrode non vieillie et l'électrode vieillie 250 heures ; nous pouvons considérer que, d'une manière générale, les films catalytiques à la surface des électrodes sont quasi-identiques. En conséquence, il nous est impossible d'expliquer simplement les différences d'évolutions repérées au cours des tests de vieillissement, Figure II-10. Leur origine est certainement liée à la composition cationique de l'oxyde, non analysée par les techniques mises en jeu ici.

Ces fortes disparités de comportement électrochimique, couplées à l'impossibilité de caractérisation rapide par des techniques usuelles, ne permettent donc pas, en l'état, une application industrielle de ces électrodes, nécessitant une parfaite reproductibilité. De plus, les résultats sont extrêmement sensibles aux paramètres de fabrication, et par conséquent, il est peu probable que les procédés soient transposables dans le cadre d'une fabrication de masse.

Ces conclusions limitent finalement l'intérêt de travailler sur un tel procédé d'électrodéposition d'oxydes de cobalt sur substrat d'acier pour le dégagement d'oxygène en milieu lithine. Elles nous confortent ainsi indirectement dans notre choix d'orientation, à savoir l'étude des aciers 316L pour la caractérisation de l'OER en milieu LiOH.

II.4.4. Caractérisation en régime quasi-stationnaire

Les performances de ces trois électrodes, à base d'oxydes de cobalt et du tissu d'acier 316L, ont été caractérisées en régime quasi-stationnaire, Figure II-16. Ces expériences ont été réalisées après un stockage de chaque électrode durant trois mois à l'air ambiant.

Les courbes de polarisation des électrodes à base de Co_3O_4 , vieilles 100 et 250 heures, exhibent des différences similaires à celles observées au cours du test de vieillissement. L'électrode non vieillie montre quant à elle des performances intermédiaires, confirmant les tendances d'évolution mises en avant dans la partie II.4.2.

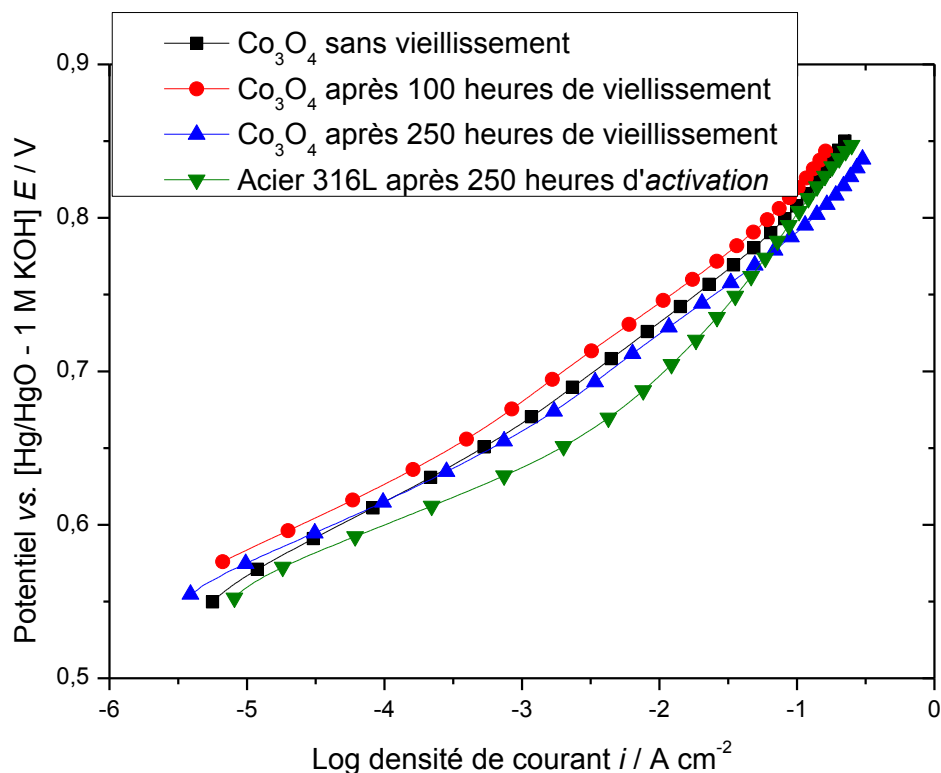


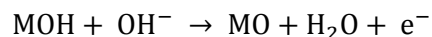
Figure II-16. Courbes de polarisation en régime quasi-stationnaire des trois électrodes à base d'oxydes de cobalt à différents temps de vieillissement et de l'acier 316L après 250 heures d'activation ; toutes les électrodes ont été stockées, sous air ambiant, trois mois avant l'expérience ; milieu LiOH 5 M ; $v_b = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$ pour Co_3O_4 et $S_{\text{géo}} = 3,14 \text{ cm}^2$ pour le tissu d'acier 316L ; chute ohmique compensée.

La courbe de polarisation de l'acier 316L, après la période d'*activation*, montre que ce matériau possède des performances catalytiques, vis-à-vis de l'OER, supérieures à celles des oxydes de cobalt Co_3O_4 pour de faibles polarisations d'électrode. Par contre, les performances semblent équivalentes pour de plus fortes polarisations d'électrode ; bien que rien ne nous permette de valider cette hypothèse, à fort dégagement gazeux, les bulles pourraient être moins bien évacuées des mailles du tissu, ce qui diminuerait la surface active de l'électrode.

Les résultats de cette caractérisation, dans lesquels les potentiels d'électrodes ont été corrigés de la chute ohmique, confirment bien l'impossibilité de classer les performances electrocatalytiques des électrodes d'après les valeurs de densité de courant mesurées au cours des essais de vieillissement (la chute ohmique n'étant pas compensée).

Les pentes de Tafel b , mesurées à faible potentiel d'électrode, sont de 45 mV dec^{-1} pour les trois électrodes à base de Co_3O_4 . Ces valeurs coïncident avec celle obtenue, pour le même type d'oxyde, par Nikolov et al. [8]. Elles reflètent une bonne correspondance avec le mécanisme réactionnel proposé

par Bockris, cf. II.1.1 et rendent également compte de l'étape cinétiquement déterminante pour de faibles polarisations (réaction II-3) :



Nous n'avons pas jugé pertinent de mesurer la pente de Tafel dans le cas du tissu d'acier 316L puisque cette analyse sera réalisée dans le chapitre suivant pour un substrat (plan), mieux défini que le tissu.

Le dernier point remarquable est la différence (proche d'un facteur 4) entre les densités de courant mesurées par cette technique de caractérisation et celles mesurées au cours des essais de vieillissement des électrodes, Figure II-6 et Figure II-10. Comme les points de mesure sur les essais de vieillissement n'ont été enregistrés qu'après six heures de polarisation continue, nous avons attribué ces différences à un phénomène de désactivation¹⁰ des électrodes, qui a déjà été observé sur une électrode de nickel dans conditions similaires [26].

II.5. Conclusion

L'état de l'art dans le domaine des catalyseurs de l'OER nous a orientés vers la conception d'une électrode constituée d'un substrat revêtu d'un film catalytique contenant des oxydes mixtes à base de cobalt et de nickel. Deux méthodes de fabrication de ces électrodes ont été utilisées dans ces études. Cependant, au cours de l'optimisation de ces procédés, nous avons constaté que les films catalytiques ne contenant pas de nickel offraient de meilleures performances vis-à-vis de l'OER. Ce point précis (présence de nickel) est en contradiction avec la littérature mais nous ne sommes toutefois pas en mesure d'expliquer ce phénomène.

Un test de vieillissement d'une durée de 3 000 heures a été réalisé sur les deux électrodes à base d'oxydes de cobalt, conçues par les deux procédés de fabrication étudiés, et un tissu d'acier 316L (substrat envisagé dans la conception des électrodes). Cet essai a révélé, d'une part, que le procédé de fabrication par la méthode *sol-gel*, dans lequel l'interaction substrat-film n'est développée que très imparfaitement, ne peut être utilisé dans notre étude ; d'autre part, que les électrodes sont profondément modifiées (en termes de morphologie, de composition et/ou de cristallographie) par l'OER et semblent spontanément évoluer vers un état de pseudo-équilibre en réponse aux conditions expérimentales appliquées. Par conséquent, cela limite l'intérêt de développer initialement des couches très spécifiques (rugosité et dopage) puisqu'elles ne semblent pas stables et évoluent assez rapidement en opération.

¹⁰ Cf. partie III.5.3.1.

L'étude du vieillissement des systèmes a également montré que l'acier 316L possédait une bonne propension à catalyser l'OER après une période d'activation de 250 heures ; il offre aussi une bonne stabilité électrochimique. Ces résultats, couplés à des considérations technico-économiques, font de l'acier 316L un matériau de choix pour concevoir une électrode de dégagement d'oxygène dédiée à une application industrielle. Le troisième chapitre de la thèse sera donc consacré à l'étude de la réaction de dégagement d'oxygène sur l'acier 316L.

II.6. Références bibliographiques

- [1] V. Nikolova, P. Iliev, K. Petrov, T. Vitanov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, I. Valov, D. Stoychev, J. Power Sources, 185 (2008) 727-733.
- [2] G. Poillerat, J. Phys. IV France, 04 (1994) C107-C115.
- [3] E. Laouini, M. Hamdani, M.I.S. Pereira, J. Douch, M.H. Mendonça, Y. Berghoute, R.N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 4936-4944.
- [4] G. Wu, N. Li, D.-R. Zhou, K. Mitsuo, B.-Q. Xu, J. Solid State Chem., 177 (2004) 3682-3692.
- [5] S. Palmas, F. Ferrara, A. Vacca, M. Mascia, A.M. Polcaro, Electrochim. Acta, 53 (2007) 400-406.
- [6] F. Svegli, B. Orel, M.G. Hutchins, K. Kalcher, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 1532-1539.
- [7] E.B. Castro, C.A. Gervasi, Int. J. Hydrogen Energy, 25 (2000) 1163-1170.
- [8] I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov, J. Electroanal. Chem., 429 (1997) 157-168.
- [9] F. Svegli, B. Orel, I. Grabec-Svegli, V. Kaucic, Electrochim. Acta, 45 (2000) 4359-4371.
- [10] C. Bocca, G. Cerisola, E. Magnone, A. Barbucci, Int. J. Hydrogen Energy, 24 (1999) 699-707.
- [11] P. Nkeng, J.F. Koenig, J.L. Gautier, P. Chartier, G. Poillerat, J. Electroanal. Chem., 402 (1996) 81-89.
- [12] J.O.M. Bockris, T. Otagawa, J. Phys. Chem., 87 (1983) 2960-2971.
- [13] A.I. Krasil'schikov, Zh. Foziche Khim, 37 (1963) 531-537.
- [14] X.-L. Xu, Z.-H. Chen, Y. Li, W.-K. Chen, J.-Q. Li, Surf. Sci., 603 (2009) 653-658.
- [15] E. Rios, J.L. Gautier, G. Poillerat, P. Chartier, Electrochim. Acta, 44 (1998) 1491-1497.
- [16] R.R. Owings, These de doctorat, University of Florida, 2003.
- [17] J.G. Kim, D.L. Pugmire, D. Battaglia, M.A. Langell, Appl. Surf. Sci., 165 (2000) 70-84.
- [18] B. Chi, H. Lin, J. Li, N. Wang, J. Yang, Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006) 1210-1214.
- [19] B. Chi, J. Li, X. Yang, H. Lin, N. Wang, Electrochim. Acta, 50 (2005) 2059-2064.
- [20] T.-C. Wen, H.-M. Kang, Electrochim. Acta, 43 (1998) 1729-1745.
- [21] G. Spinolo, S. Ardizzone, S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 423 (1997) 49-57.
- [22] B. Chi, J. Li, Y. Han, Y. Chen, Int. J. Hydrogen Energy, 29 (2004) 605-610.
- [23] N.K. Singh, J.P. Singh, R.N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002) 895-903.
- [24] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, New York, 2005.
- [25] R. Reichelt, Scanning Electron Microscopy, in: P.W. Hawkes, J.C.H. Spence (Eds.) Science of Microscopy, Springer New York, 2007, pp. 133-272.
- [26] P.W.T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1416-1422.

Chapitre III. Comportement de l'acier 316L en dégagement d'oxygène

III.1. MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DE LA COUCHE FORMEE A LA SURFACE DE L'ACIER 316L AU COURS DE LA PERIODE D'ACTIVATION ELECTROCHIMIQUE	49
III.1.1. Activation électrochimique de l'acier 316L en milieu LiOH	49
III.1.2. Cas du nickel métallique	54
III.1.3. Analyse de la composition chimique et de la structure de la couche formée à la surface de l'électrode d'acier 316L après 250 heures de vieillissement	56
III.1.3.1. Structure de la couche formée et des oxydes	57
III.1.3.2. Etude des liaisons chimiques.....	59
III.1.3.3. Composition cationique de la couche d'oxyde	60
III.1.4. Analyse et discussion.....	64
III.2. ETUDE DE LA FORMATION ET DU COMPORTEMENT DE LA COUCHE A LA SURFACE DE L'ACIER 316L	66
III.2.1. Comportement électrochimique des oxydes de nickel en milieu alcalin.....	66
III.2.2. Interprétations des phénomènes de transition électrochimique des oxydes de nickel au cours de la réaction de dégagement d'oxygène.....	68
III.2.3. Croissance du film catalytique et stabilité en fonctionnement continu.....	72
III.2.4. Origine des propriétés électrocatalytiques du film formé à la surface de l'acier 316L	75
III.2.5. Récapitulatif du comportement et des propriétés du film catalytique formé à la surface de l'acier 316L	77
III.3. ANALYSE DE LA STABILITE SUR 3000 HEURES DE FONCTIONNEMENT	78
III.3.1. Séquence expérimentale	78
III.3.2. Résultats des essais de vieillissement.....	79
III.3.3. Mesure de la corrosion de l'électrode d'acier 316L au cours de l'essai de vieillissement	85
III.3.4. Conclusion.....	88
III.4. ELABORATION D'UNE PROCEDURE D'ACTIVATION <i>EX SITU</i> DES ELECTRODES D'ACIER 316L	89
III.4.1. Etablissement d'une procédure	89
III.4.2. Etude de la stabilité du film catalytique formé	90
III.4.3. Conclusion.....	93
III.5. PERFORMANCE CATALYTIQUE EN ETAT STATIONNAIRE	93
III.5.1. Résultats des caractérisations	93

III.5.2.	<i>Description des mécanismes réactionnel et interprétation des pentes de Tafel</i>	96
III.5.3.	<i>Impact des ions lithium</i>	98
III.5.3.1.	Cas du film catalytique formé à la surface de l'acier 316L	98
III.5.3.2.	Cas des oxydes de cobalt et de fer.....	104
III.6.	CONCLUSION	106
III.7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108

L'objectif de ce chapitre est de démontrer la possibilité d'utiliser l'acier 316L en tant qu'électrode de dégagement d'oxygène pour une application aux systèmes *lithium-air aqueux*.

Le tissu d'acier 316L utilisé dans le chapitre précédent a été substitué par d'une plaque d'acier 316L, plus facile à caractériser. Sa surface géométrique est de 2 cm² (deux faces de 1 cm², cf. annexe 1).

Le point de départ de ce chapitre est fondé sur l'hypothèse que la couche à la surface de l'acier 316L, observée par MEB dans le chapitre II, est responsable de l'augmentation des performances électrocatalytiques de l'électrode.

III.1. Mise en évidence et caractérisation de la couche formée à la surface de l'acier 316L au cours de la période d'activation électrochimique

III.1.1. Activation électrochimique de l'acier 316L en milieu LiOH

Un essai de vieillissement, Figure III-1, a été mené dans des conditions identiques à celles présentées dans la partie II.3.1, avec un meilleur contrôle de la température. Une étude statistique¹, réalisée sur six électrodes, confirme la bonne reproductibilité du phénomène d'activation avec une erreur relative inférieure à 5%. Cet essai montre par ailleurs que ce phénomène n'est pas uniquement lié à la forme complexe de l'électrode en acier 316L précédemment utilisée (tissu) ou à une composition précise d'alliage. En effet, les aciers 316L sont une gamme d'acier mais les concentrations peuvent différer de quelques pourcents d'un lot à l'autre.

Les observations par MEB, Figure III-2, de la surface d'une électrode vieillie 250 heures en fonctionnement, rendent compte de la formation d'un film de faible épaisseur. Pour les faibles grossissements, la surface semble inchangée : les joints de grains sont toujours visibles. Ce n'est qu'à fort grossissement (> 100 000) que la couche de surface est visible.

¹ L'étude statistique est fondée sur les erreurs relatives expérimentales.

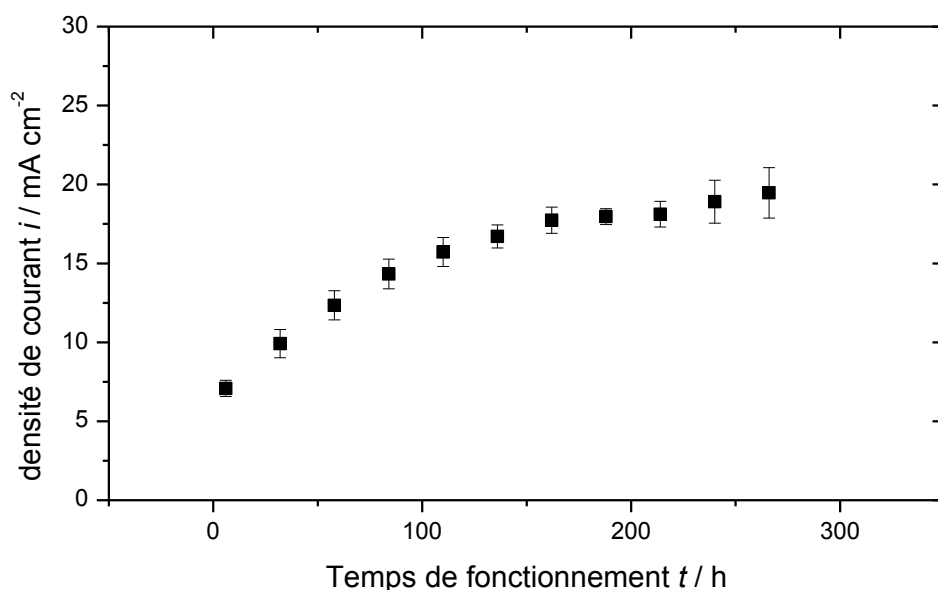


Figure III-1. Période d'activation de l'acier 316L lors d'un dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $T = 23^{\circ}\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; chute ohmique non compensée ; données statistiques obtenues sur six électrodes.

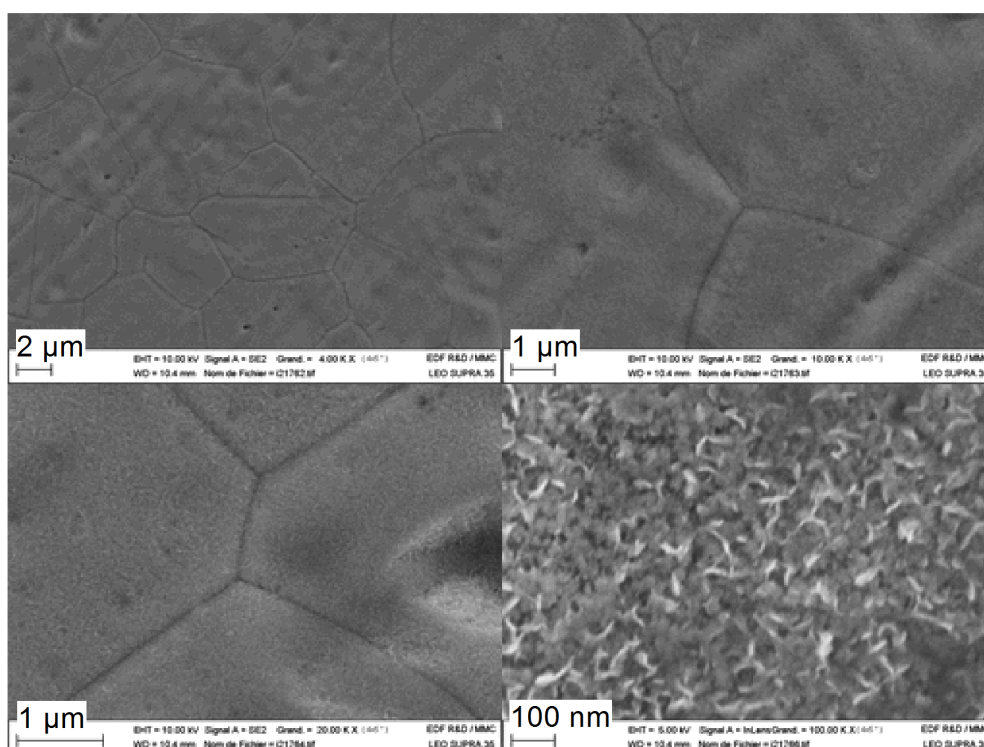


Figure III-2. Observations MEB de la surface de l'électrode d'acier 316L après 250 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

Des analyses de surface, d'un acier 316L vieilli et non vieilli, ont été réalisées par X-EDS, Figure III-3, en utilisant une puissance d'accélération des électrons E_0 de 10 keV. Cette valeur est

suffisamment élevée pour permettre l'analyse des raies $K\alpha$ des cations métalliques composant la couche de surface. Dans le même temps, elle est assez faible pour limiter la profondeur d'analyse et obtenir une sensibilité maximum de l'analyse de la couche.

La zone d'interaction, de laquelle sont émis les photons, dépend en effet de la tension d'accélération des électrons et des caractéristiques du matériau étudié [1]. La profondeur de l'analyse, z , est donnée par la relation (III-1) :

$$z [\mu m] = 0,0276 \frac{M}{\rho Z^{0.89}} (E_0^{1.67} - E_x^{1.67}) \quad (III-1)$$

Avec M , la masse molaire ($g \text{ mol}^{-1}$) ; ρ , la densité ; Z , le numéro atomique ; E_0 , la puissance d'accélération des électrons (keV) ; et E_x , l'énergie du photon émis (keV).

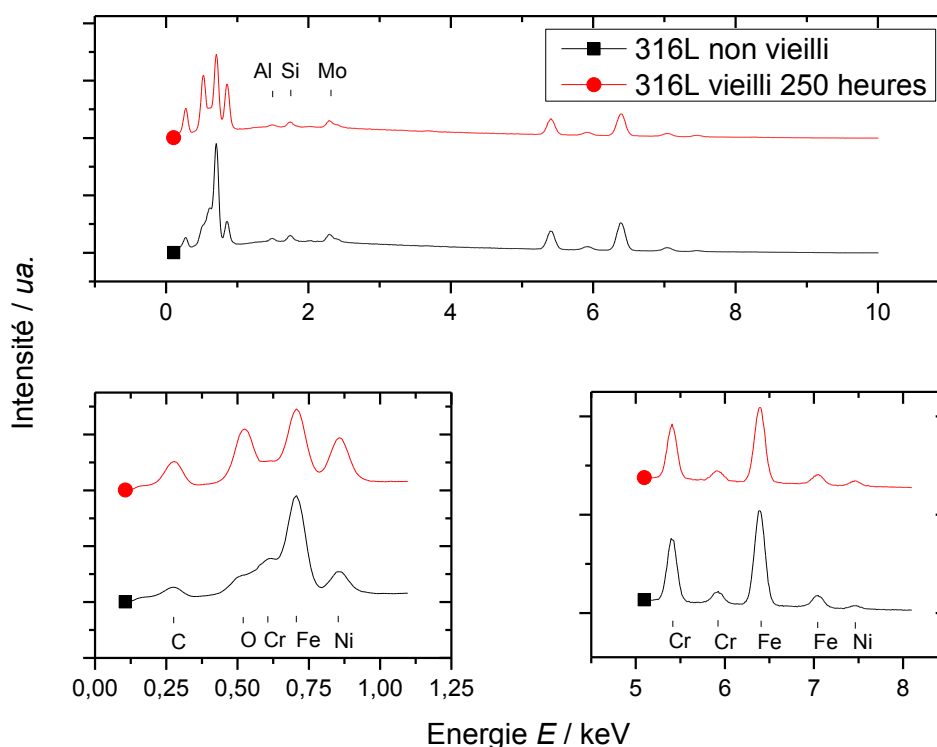


Figure III-3. Analyses X-EDS de l'acier 316L non vieilli et vieilli 250 heures en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M ; surface analysée égale à 0,035 cm^2 ; puissance du faisceau d'électrons égale à 10 keV ; Acquisition limitée à 500 000 coups.

Nous constatons, tout d'abord, la présence de différents polluants sur les analyses X-EDS. La présence d'un pic de Si, d'une intensité égale sur les deux échantillons, pourrait révéler une pollution induite par le SDD (*Silicon Drift Detector*) ; celle de l'élément Al s'explique par la présence d'artéfacts de mesure, liés à l'analyse de signaux ayant frappé le porte-échantillon, phénomène assez courant lors de l'analyse d'éléments *lourds* [2]. Nous notons aussi une augmentation de la teneur en carbone à la

surface des électrodes. Elle reflète la difficulté de contrôle de la carbonatation de la surface des électrodes.

Concernant la composition du film formé, nous percevons une augmentation de la quantité d'oxygène. D'après les données thermodynamiques connues [3], cette modification pourrait coïncider avec la formation d'une couche d'oxydes et plus probablement d'oxydes hydratés. Nous avons cherché à quantifier les évolutions de la concentration en fer, chrome et nickel, dans le volume d'électrode analysé, en procédant par comparaison de l'intensité des raies $K\alpha$ et des raies $L\alpha$ de chaque élément, Tableau III-1. L'analyse de la raie $L\alpha$ du chrome n'a pas pu être réalisée de façon convenable à cause de la nécessité de déconvoluer cette raie de la raie caractéristique de l'oxygène. Cela montre l'intérêt de travailler avec les raies $K\alpha$ des éléments puisqu'elles sont généralement mieux séparées.

Tableau III-1. Récapitulatif de l'intensité des raies $K\alpha$ et $L\alpha$ mesurée sur les spectres X-EDS de l'acier 316L non vieilli et vieilli 250 heures.

Eléments	Intensité de la raie $L\alpha$ / ua.			Intensité de la raie $K\alpha$ / ua.		
	Non vieilli	vieilli	Evolution	Non vieilli	vieilli	Evolution
Cr				172	144	- 16%
Fe	535	434	- 20%	278	223	- 20%
Ni	146	278	+ 90%	8,5	16	+ 88%

Bien que les analyses quantitatives X-EDS ne soient considérées comme fiables seulement pour les raies d'émission dont l'énergie est inférieure à 0,67 fois la puissance d'accélération des électrons [4], des évolutions similaires sont enregistrées par l'analyse des raies $K\alpha$ et $L\alpha$ du fer et du nickel.

Ainsi, dans le volume d'électrode analysé, les concentrations en chrome et en fer ont respectivement chutées de 16% et 20%. La concentration atomique du nickel a, quant à elle, augmenté de 90%.

Compte tenu de la faible épaisseur de la couche superficielle formée (ce point sera vérifié dans la partie III.1.3.1), l'analyse X-EDS a probablement été réalisée dans un volume d'électrode comprenant la couche oxydée et une partie importante de l'acier. En effet, d'après la relation (III-1), la profondeur d'analyse est approximativement de 500 nm pour l'acier non recouvert d'oxydes. Il ne nous est cependant pas possible de préciser la profondeur d'analyse dans le cas de l'acier vieilli puisque l'analyse a été réalisée dans un volume diphasé et rugueux, ce qui rend inapplicable l'équation (III-1).

Afin d'obtenir une information plus précise sur la concentration cationique de la couche, deux hypothèses ont été émises : (i) la couche d'oxydes est homogène et (ii) l'acier, sous-jacent cette couche, possède les mêmes caractéristiques qu'à l'état initial. De ce fait, en fixant la teneur en chrome de la couche d'oxydes, nous avons pu estimer les teneurs en nickel et fer, Figure III-4. La figure a été tracée pour une concentration atomique en Cr inférieure à 10% puisque le chrome est l'espèce la moins stable de l'alliage en milieu alcalin et sous polarisation anodique [5]. Les estimations pour une teneur en chrome inférieure à 5% atomique n'ont pas été représentées car elles correspondent à des concentrations négatives en fer.

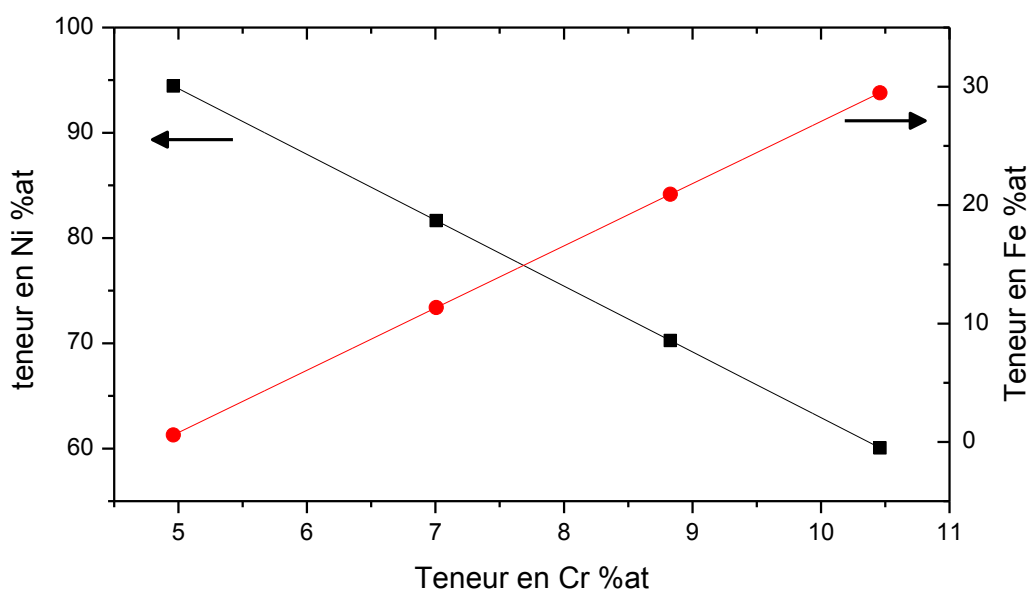


Figure III-4. Estimation des concentrations atomiques en Ni (■) et en Fe (●) de la couche formée à la surface de l'acier 316L au cours de l'essai de vieillissement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; Les calculs ont été réalisés en fixant hypothétiquement la teneur en Cr.

Ce traitement des données X-EDS met en exergue une forte concentration en nickel (> 60 %at) dans la couche formée à la surface de l'acier 316L. Ces valeurs ne sont pas totalement dénuées de sens puisque le nickel, et plus particulièrement ses oxydes, sont connus être les plus stables de l'alliage dans nos conditions expérimentales [5]. Ils possèdent également des propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'OER. Leur présence, à la surface de l'électrode, pourrait expliquer la présence d'une période d'activation : un laps de temps aurait été nécessaire pour enrichir en Ni et texturer la surface externe de l'électrode. Cette couche aurait ensuite été relativement active pour l'OER.

Cependant, même si cette méthode par analyse comparative permet de s'affranchir en partie des problèmes d'adsorption, de fluorescence et du numéro atomique des espèces, nous ne pouvons être

certaines de la validité de ces quantifications puisqu'elles ne sont généralement considérées comme précises que dans le cas de conditions expérimentales strictes [6] : échantillon poli, plan et non rugueux.

Une autre source d'erreur est liée à une acquisition des spectres avec une limite en nombre de coup total, *i.e.* 500 000. Comme la surface de l'acier est plus polluée (présence de carbone) et plus oxydée, nous avons pu sous-évaluer l'intensité des raies caractéristiques des cations (fer, chrome et nickel) lors de l'analyse après 250 heures de fonctionnement. La diminution de l'intensité des pics de fer et de chrome aurait donc pu être moins importante et l'augmentation du pic relatif au nickel aurait été plus importante. En conséquence, ces résultats doivent être complétés par d'autres techniques expérimentales plus précises.

III.1.2. Cas du nickel métallique

Etant donné que la couche formée à la surface de l'acier semble largement enrichie en oxydes de nickel, nous avons caractérisé une électrode de nickel pur. Les résultats de l'essai de vieillissement, présentés Figure III-5, montrent un phénomène similaire d'activation de l'électrode de nickel mais de moindre ampleur en termes d'évolution de la performance catalytique.

Les observations réalisées par MEB, Figure III-6, montrent également la formation d'une couche de surface qui est visuellement semblable à celle formée sur l'électrode d'acier.

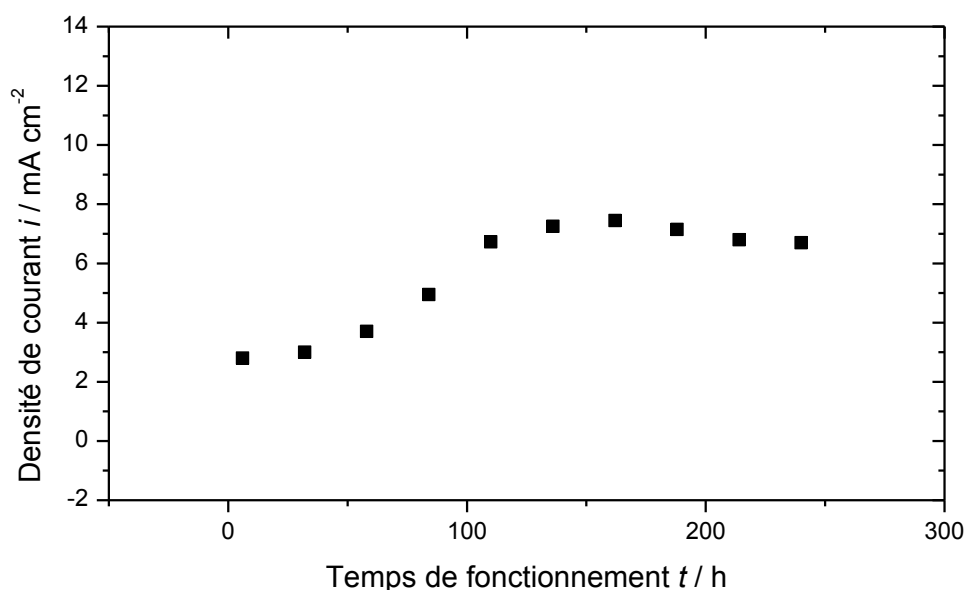


Figure III-5. Vieillessement d'une électrode de nickel en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $T = 24^{\circ}\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; chute ohmique non compensée.

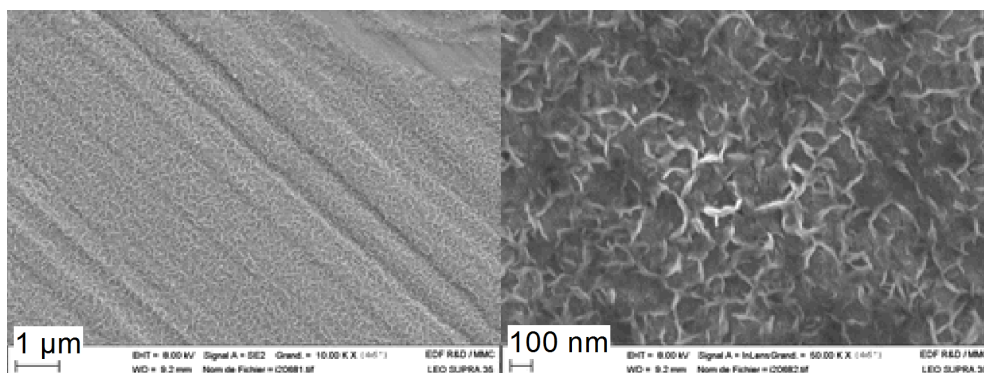


Figure III-6. Observation MEB de l'électrode de nickel vieillie 250 heures en dégagement d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

Des analyses X-EDS de sa surface, Figure III-7, ont été réalisées dans des conditions identiques à celles réalisées sur de l'acier 316L. Nous notons sur ces spectres X-EDS une augmentation plus modérée de l'intensité de la raie caractéristique de l'oxygène, comparativement à l'analyse menée sur l'acier 316L. Deux hypothèses sont plausibles : soit la couche formée est plus mince, soit nous observons un effet d'échelle dû à la seule présence de nickel dans le volume analysé.

Le comportement mis en évidence dans le cas d'une électrode de nickel semble finalement assez proche de celui d'une électrode d'acier 316L : les électrodes se sont recouvertes d'un film d'oxydes et leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de l'OER ont été améliorées.

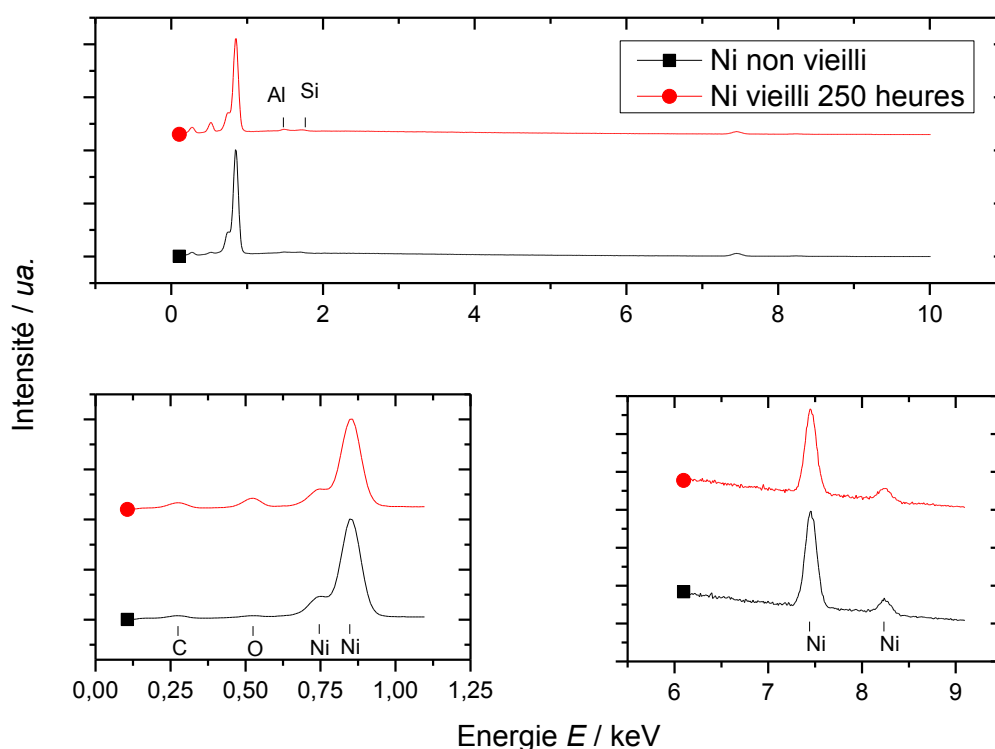


Figure III-7. Analyses X-EDS d'une électrode de nickel non vieillie et vieillie 250 heures en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M ; surface analysée égale à 0,035 cm² ; Puissance du faisceau d'électrons égale à 10 keV ; Acquisition limitée à 500 000 coups.

III.1.3. Analyse de la composition chimique et de la structure de la couche formée à la surface de l'électrode d'acier 316L après 250 heures de vieillissement

Dans cette partie, nous allons caractériser précisément la couche d'oxydes formée à la surface des électrodes d'acier 316L après 250 heures de vieillissement en dégagement continu d'oxygène, en milieu LiOH.

Il est à noter que les expériences suivantes, excepté les mesures XPS, ont été menées hors polarisation et après un temps de relaxation, hors de l'électrolyte, supérieur à une semaine. Il s'agit donc de mesures *ex situ* qui ne renseigneront pas directement sur les comportements électrochimiques des électrodes. Ce point sera étudié dans la partie III.2.

Dans le cas des mesures XPS, il s'agit également de mesures *ex situ* mais les électrodes ont été polarisées dans la zone de dégagement d'oxygène une journée avant l'expérience.

Compte tenu des résultats précédemment obtenus, nous nous sommes servis d'une électrode de nickel vieillie dans les mêmes conditions afin d'effectuer des analyses comparatives avec l'acier 316L vieilli.

III.1.3.1. Structure de la couche formée et des oxydes

La couche d'oxydes formée à la surface des électrodes étant mince, nous avons choisi de mesurer les diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante. Les diagrammes mesurés, Figure III-8, ne font ressortir que la présence des matériaux initiaux, *i.e.* l'acier et le nickel.

Généralement, les oxydes de nickel, dopés ou non et même dans le cas de composés faiblement cristallins, sont bien caractérisés par diffraction des rayons X [7-9]. Il est ainsi surprenant de ne pas pouvoir observer les caractéristiques des films par cette méthode ayant une bonne résolution d'analyse en profondeur. L'hypothèse la plus concevable est donc la présence d'une phase d'oxydes amorphes ou la présence de cristallites de petites tailles (< 5 nm).

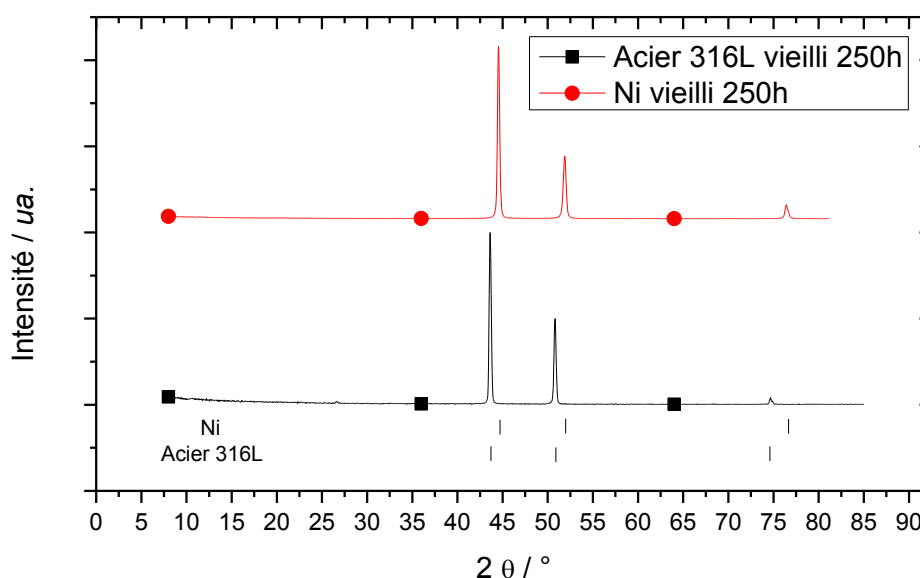


Figure III-8. Diagrammes DRX mesurés en incidence rasante sur les électrodes d'acier 316L et de nickel vieillis en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M ; source Cu K α ; les diagrammes ont été normés par rapport à l'intensité de leur pic le plus important.

Nos résultats peuvent être mis en parallèle à ceux de Nan et al. [10] qui ont cherché à caractériser des oxydes formés à la surface d'une électrode de nickel après un cyclage par voltampérométrie cyclique (3 mV s^{-1}) en milieu KOH à 30% entre - 1 V et 0,5 V vs. [Hg/HgO]. A l'instar de nos résultats, les diagrammes de diffraction présentés dans cette étude ne révèlent que les pics caractéristiques du nickel métallique. En couplant ces résultats avec des analyses de spectroscopie de diffusion Raman, les

auteurs ont conclu que des oxydes étaient bien présents à la surface de leur électrode mais dans une phase amorphe.

Afin de préciser d'avantage les caractéristiques de la couche formée à la surface de l'acier 136L, nous avons réalisé une observation MET de l'électrode en coupe, Figure III-9. Nous pouvons en premier lieu (Figure III-9-A) observer que le film d'oxydes est composé de deux couches se distinguant par leurs porosités : la couche interne est dense alors que la couche externe est plus poreuse. L'épaisseur totale du film est approximativement de 70 nm et relativement homogène sur toute la surface de l'échantillon.

Les franges de diffraction visibles sur l'observation MET Haute Résolution, ainsi que le diagramme de diffraction d'électrons, indiquent un ordre à courte échelle de la matière : les composés sont nanocristallins et, par conséquent, difficiles à détecter par DRX. D'après la Figure III-9-B, nous estimons que le diamètre des cristallites est inférieur à 5 nm. Les points de surintensité (anneaux mal définis) s'expliquent par une faible statistique de mesure et correspondent à une caractérisation sur une lame mince dans laquelle le nombre de nanocristaux est faible.

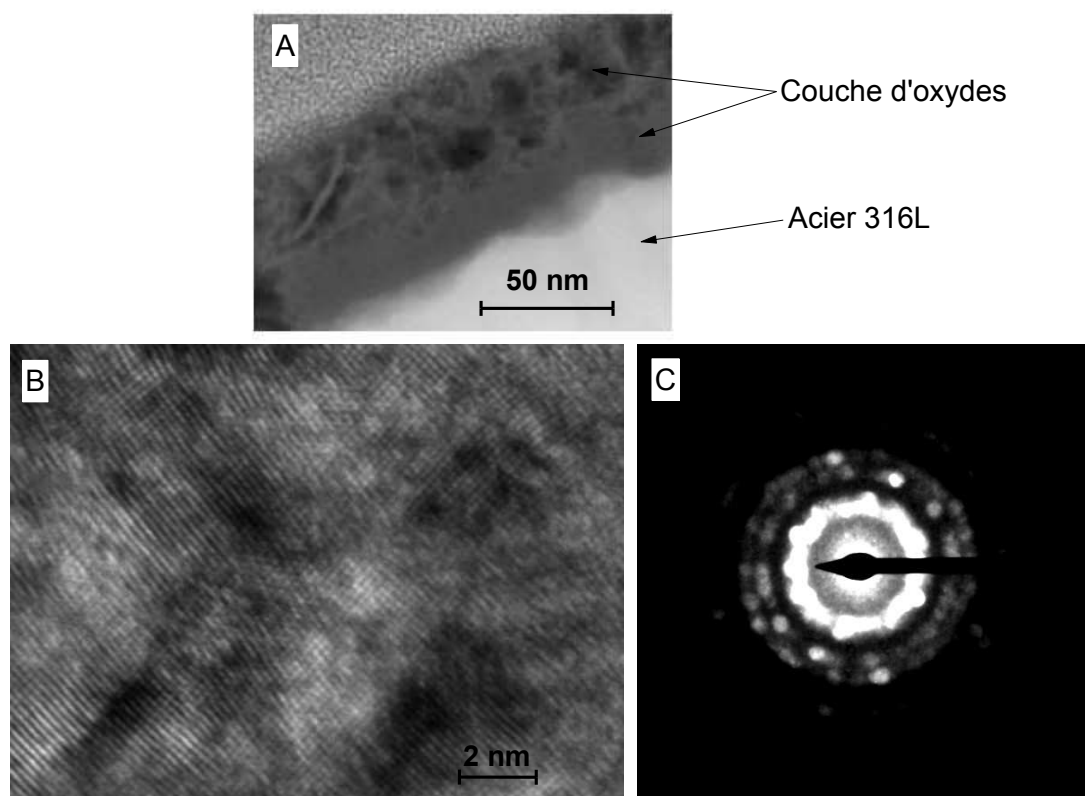


Figure III-9. Observation MET (A) et MET Haute Résolution (couche d'oxydes) (B) d'une coupe de l'électrode d'acier 316L vieillie en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M ; diagramme de diffraction électronique mesuré dans la couche d'oxydes (C).

III.1.3.2. Etude des liaisons chimiques

Des spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur des électrodes d'acier 316L, de nickel et de fer ayant fonctionnées 250 heures en dégagement d'oxygène dans un milieu LiOH 5 M.

Tous les spectres présentés sur la Figure III-10 ont été corrigés des spectres mesurés sur des échantillons non vieillis (blanc de mesure). Les résultats ne font donc apparaître que les oxydes formés au cours de la réaction de dégagement d'oxygène.

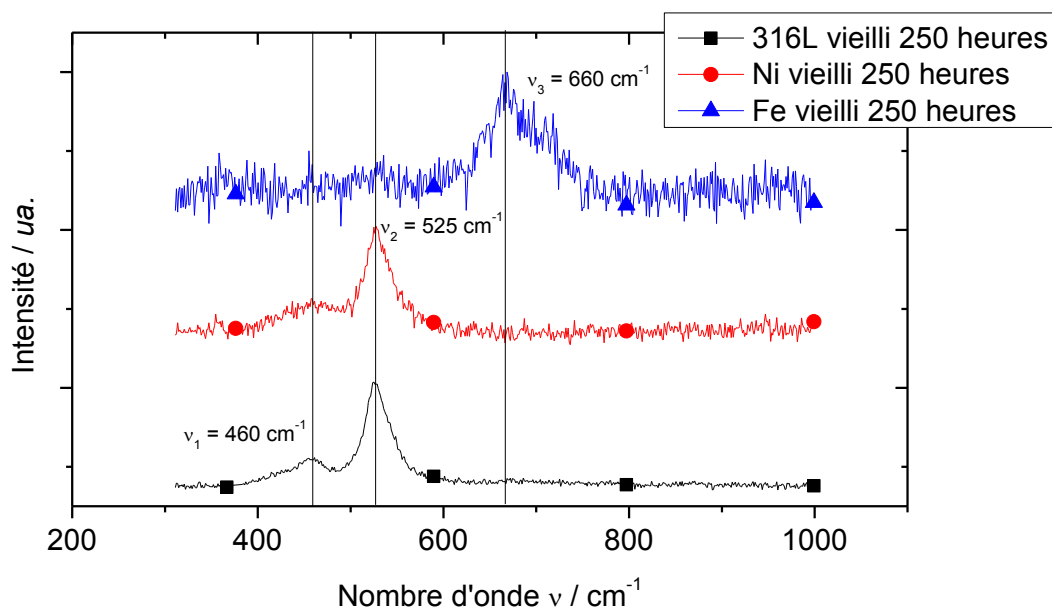


Figure III-10. Spectre de diffusion Raman des couches d'oxydes formées à la surface des électrodes d'acier 316L, de nickel et de fer au cours d'un vieillissement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M ; les spectres ont été corrigés des blancs mesurés sur les matériaux non vieillis ; les spectres ont été normés par rapport au pic d'intensité maximum.

Le spectre mesuré sur l'électrode de fer montre un pic à un nombre d'onde $\nu_3 = 668 \text{ cm}^{-1}$. En se référant à la littérature [11], ce nombre d'onde pourrait être caractéristique de la présence de Fe_2O_3 à la surface de l'électrode de Fer. Nous remarquons également que l'intensité du bruit de mesure, comparativement à l'intensité de pic, est relativement importante. Cette remarque peut s'expliquer par deux hypothèses : une faible présence d'oxydes en surface et/ou une faible activité de ces oxydes en émission Raman.

Dans le cas de l'acier 316L et du nickel, deux pics similaires sont apparents aux mêmes nombres d'onde : $\nu_1 = 460 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 525 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs coïncident avec les longueurs d'onde caractéristiques des vibrations Ni-OH et Ni-O, [10-14]. En se référant à l'étude menée par Debate et al. [13], nos résultats pourraient indiquer la présence de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ à la surface de ces électrodes². Néanmoins, l'étude de la littérature nous a appris que les différents auteurs ne s'accordent pas quant aux valeurs précises des nombres d'onde caractéristiques des différentes espèces. Ainsi, la présence de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ devra être justifiée dans la suite de l'étude.

Par ailleurs, le spectre obtenu sur l'électrode en acier 316L ne révèle pas la présence d'oxydes fer et confirme les analyses X-EDS de la partie III.1.1 : la couche d'oxydes formée est majoritairement composée de nickel.

D'un point de vue plus général, les pics observés sur les différents spectres s'étendent sur des gammes de nombres d'onde d'environ 75 cm^{-1} et reflètent la présence de composés peu cristallins, en accord avec les observations DRX et MET

III.1.3.3. Composition cationique de la couche d'oxyde

La détermination précise de la composition de la couche d'oxydes a été réalisée par XPS, sur des électrodes ayant été polarisées en dégagement d'oxygène avant le début des caractérisations. Les acquisitions ont approximativement débuté 70 000 secondes après l'insertion des électrodes dans l'ultravide de l'appareil. Nous ne discuterons pas de la position des pics et de l'analyse des degrés d'oxydation dans cette partie. Cette discussion sera réalisée dans la partie III.2 traitant du comportement électrochimique de la couche lors de l'OER. Nous ne présentons ici, que les observations générales et la composition atomique de la couche.

Tous les spectres présentés dans cette étude ont été corrigés en fixant la position du pic caractéristique du carbone à une valeur de 284,6 eV. Elle permet de s'affranchir d'hypothétiques effets de charge de la surface des électrodes pouvant conduire à un décalage de l'ensemble des pics [15].

Sur les spectres généraux, Figure III-11, nous pouvons observer un certain nombre de pics caractéristiques des éléments composant la surface des électrodes : O, Ni, Fe et Cr. Au niveau de la

² L'importance des différentes formes d'oxydes sera discutée plus en détail dans la partie suivante.

pollution de la surface des électrodes, nous notons la présence d'iode dont l'origine n'a pas pu être identifiée. Elle est d'autant plus surprenante que l'iode est normalement un composé volatil et que sa présence n'aurait pas dû être observée après 20 heures sous vide. Le pic caractéristique du calcium peut s'expliquer par une pollution induite par l'eau déminéralisée utilisée lors du rinçage des électrodes ou encore de part sa possible présence en tant qu'additif dans notre cellule électrochimique constituée de polystyrène cristal.

Dans le cas de l'électrode de nickel, nous remarquons la présence de fer et de chrome mais comme nous ne pensions pas en rencontrer dans ce cas, nous n'avons pas réalisé d'analyse en haute résolution de ces pics (avec une précision de 0,3 eV). D'après le protocole expérimental, l'origine de ces espèces pourrait être due à un dépôt anodique des espèces (chrome et fer) dissoutes à la contre-électrode.

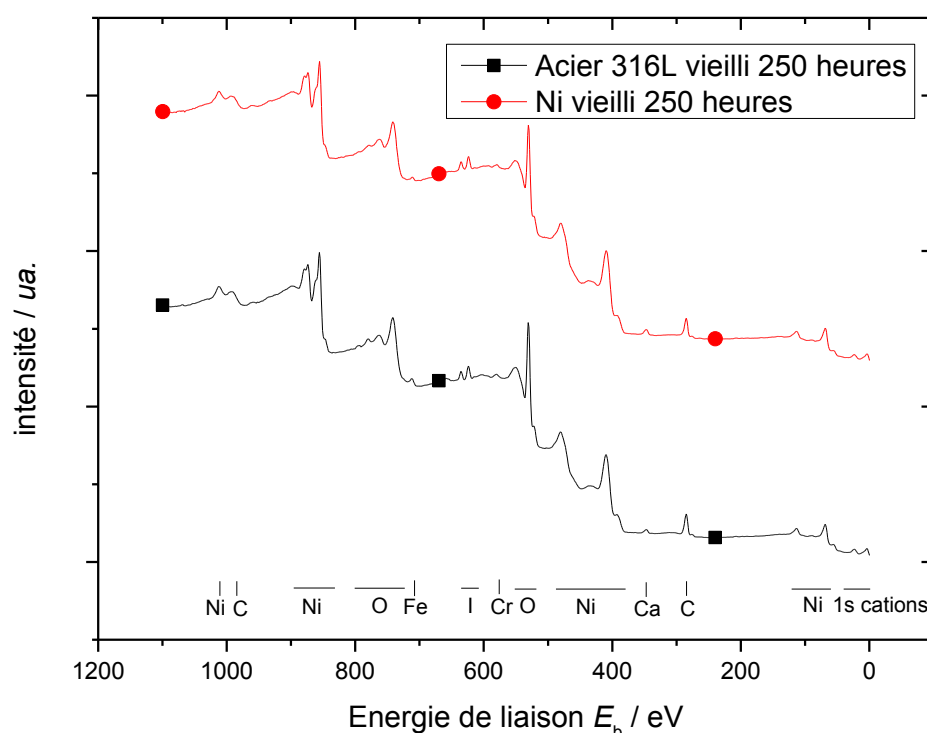


Figure III-11. Spectres XPS globaux mesurés sur les électrodes d'acier 316L et de nickel vieilles après 250 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène en milieu LiOH 5 M ; source Mg K α 1253 eV ; pic référence du carbone fixé à 284,6 eV.

Les quantifications ont été réalisées sur les analyses en haute résolution des pics $2p_{3/2}$ des cations (Fe, Ni et Cr) et sur le pic 1s de l'oxygène. Pour remonter à la composition précise de la couche, nous avons corrigé l'intensité des pics d'un facteur de sensibilité propre à chaque raie. Ils ont été évalués à l'aide de l'étude menée par Scofield [16].

Les spectres haute résolution mesurés à la surface de l'électrode d'acier 316L vieilli 250 heures en solution sont présentés Figure III-12. Compte tenu de nos conditions opératoires et des spécificités de l'analyse, nous avons admis une limite de détection de l'ordre de 1% de la composition globale de la surface des électrodes.

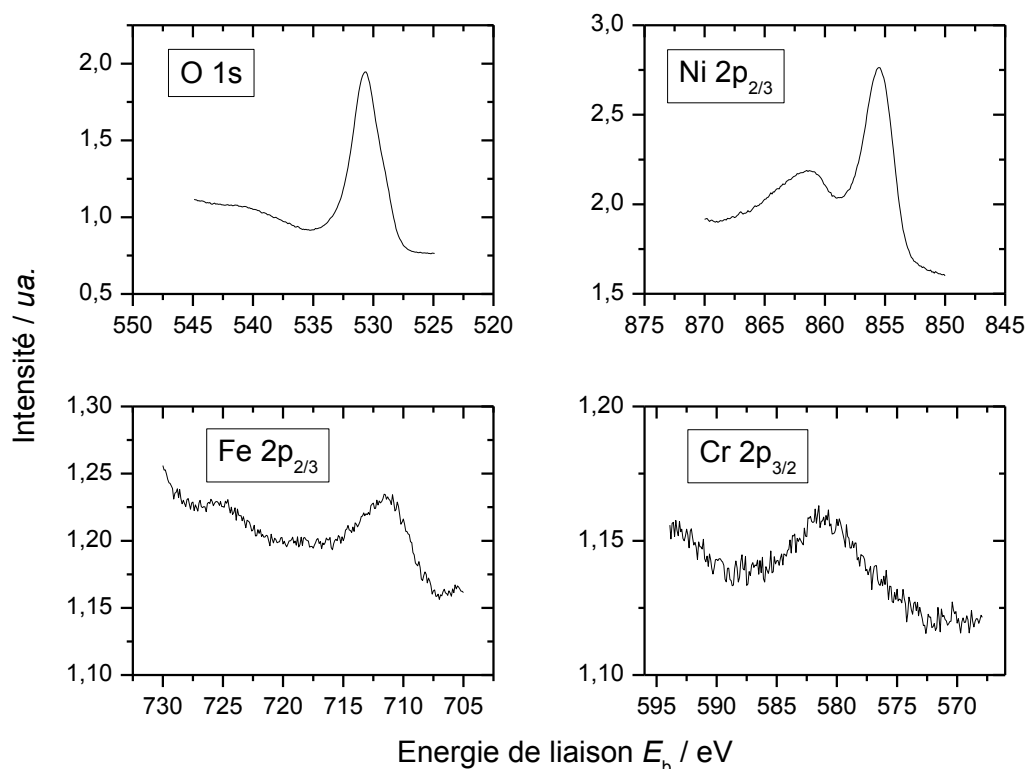


Figure III-12. Spectres XPS haute résolution mesurés à la surface de l'acier 316L après 250 heures de vieillissement en dégagement continu d'oxygène en milieu LiOH 5 M ; source Mg K α 1253 eV ; pic référence du carbone fixé à 284,6 eV.

Le Tableau III-2 récapitule les résultats de la quantification de la surface et indique une forte teneur en oxygène dans le film formé à la surface de l'électrode d'acier. En revanche, les espèces de fer et de chrome ne sont détectées qu'à la hauteur de la limite de détection de l'expérience. De fait, la résolution d'analyse de la composition cationique de la couche d'oxydes est faible et peut être estimée, à une valeur proche de 7% (par excès). Les résultats sont donc semi-quantitatifs.

Néanmoins, la composition cationique de la couche, déterminée par cette technique, coïncide bien avec les résultats d'analyses X-EDS, ce qui nous permet de valider ces valeurs. La couche de surface formée sur l'acier 316L au cours des essais de vieillissement est donc constituée de 82,5% de nickel, 10% de fer et 7,5% de chrome. De plus, il est à noter que la profondeur d'analyse des mesures XPS n'est que de 5 nm [15, 17] alors que celle des mesures X-EDS est largement supérieure à l'épaisseur

de la couche d'oxyde, *i.e.* 70 nm. Ainsi, la bonne corrélation des résultats obtenus par ces deux techniques atteste de l'homogénéité de la composition cationique du film d'oxydes dans son volume.

Tableau III-2. Récapitulatif de la quantification de la composition chimique de la couche formée à la surface de l'acier ; les polluants ne sont pas considérés dans la composition atomique de la couche.

Elément	Position (eV)	Facteur de sensibilité	Aire <i>ua.</i>	Composition atomique de la couche	Composition cationique
O	530,7	2,51	305	81,5%	
Ni	855,5	13,04	220	15%	82,5%
Fe	711	9,68	23	2%	10%
Cr	580,6	6,9	14	1,5%	7,5%

Les résultats d'analyses XPS obtenus sur l'électrode de nickel sont présentés, Figure III-13 et Tableau III-3. Malgré l'oubli de la mesure des spectres en haute résolution du fer et du chrome, nous avons supposé que sa couche d'oxydes contenait au maximum 7% de fer et de chrome (limite de détection). Il est en effet peu plausible que la concentration de ces espèces soit supérieure à celle mesurée dans le cas de l'acier 316L. La composition du film d'oxydes à la surface de l'électrode de nickel est donc très similaire à celle du film formé à la surface de l'électrode d'acier 316L. Cela ne nous permet pas, à ce stade de l'étude, de déterminer l'origine des différences de performances catalytiques.

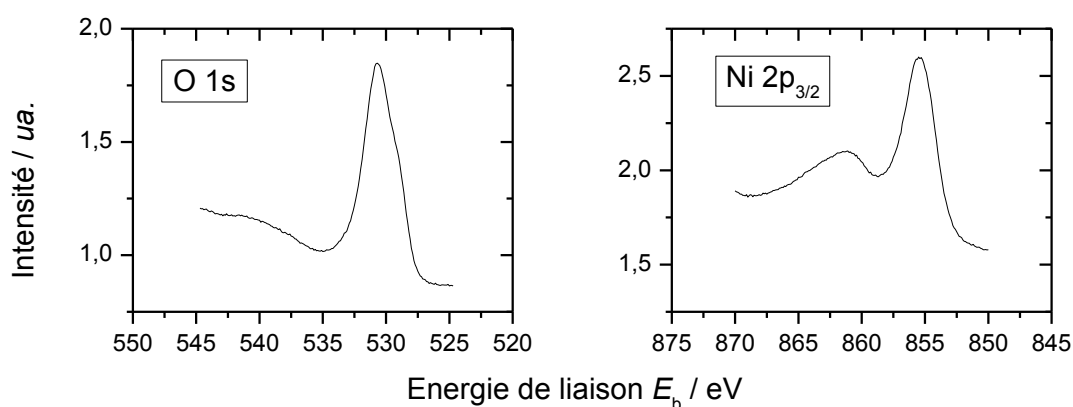


Figure III-13. Spectres XPS haute résolution mesurés à la surface du nickel après 250 heures de vieillissement en dégagement continu d'oxygène en milieu LiOH 5 M ; source Mg K α 1253 eV ; pic référence du carbone fixé à 284,6 eV.

Tableau III-3. Récapitulatif de la quantification de la composition chimique de la couche formée à la surface du nickel ; les polluants ne sont pas considérés dans la composition atomique de la couche ; les concentrations en fer et chrome ont été fixées à 7% de la concentration cationique totale.

Elément	Position (eV)	Facteur de sensibilité	Aire <i>ua.</i>	Composition atomique de la couche	Composition cationique
O	530,7	2,51	253	81%	
Ni	855,3	13,04	200	16,5%	86%
Fe (estimation)		9,68		1%	7%
Cr (estimation)		1		1%	7%

III.1.4. Analyse et discussion

Nous avons démontré, par le biais de plusieurs analyses, que la couche formée à la surface de l'acier 316L au cours de l'essai de vieillissement électrochimique en dégagement d'oxygène, était majoritairement composée d'oxydes de nickel nanocristallins. Sa composition cationique est la suivante : 82,5% de nickel, 10% de fer et 7,5% de Chrome.

Même si l'intégralité de ces caractérisations n'a pas pu être réalisée sur l'électrode de nickel pur, sa couche de surface semble équivalente, que ce soit en termes de structure ou bien de composition.

L'étude la plus proche de la notre trouvée dans la littérature a été menée par Abreu et al. [18]. Dans une moindre ampleur, la formation d'une couche de surface, composée d'oxydes hydratés et enrichie en nickel, a été mise en évidence sur un alliage base nickel (Cr : 29% / Ni : 43% / Fe : 22%). Les résultats obtenus par ces auteurs en analyses XPS sont représentés sur la Figure III-14.

Cette étude relate également le comportement de trois aciers classiques (AISI 430, AISI 304 et AISI 316) soumis à un traitement identique. Contrairement à l'alliage à base nickel, la surface externe des trois aciers s'est enrichie en oxydes de fer. Cependant, les analyses XPS ont quand même mis en évidence, dans les cas des aciers austénitiques, un enrichissement en nickel, à l'état d'oxydation 0, à l'interface oxydes/métal.

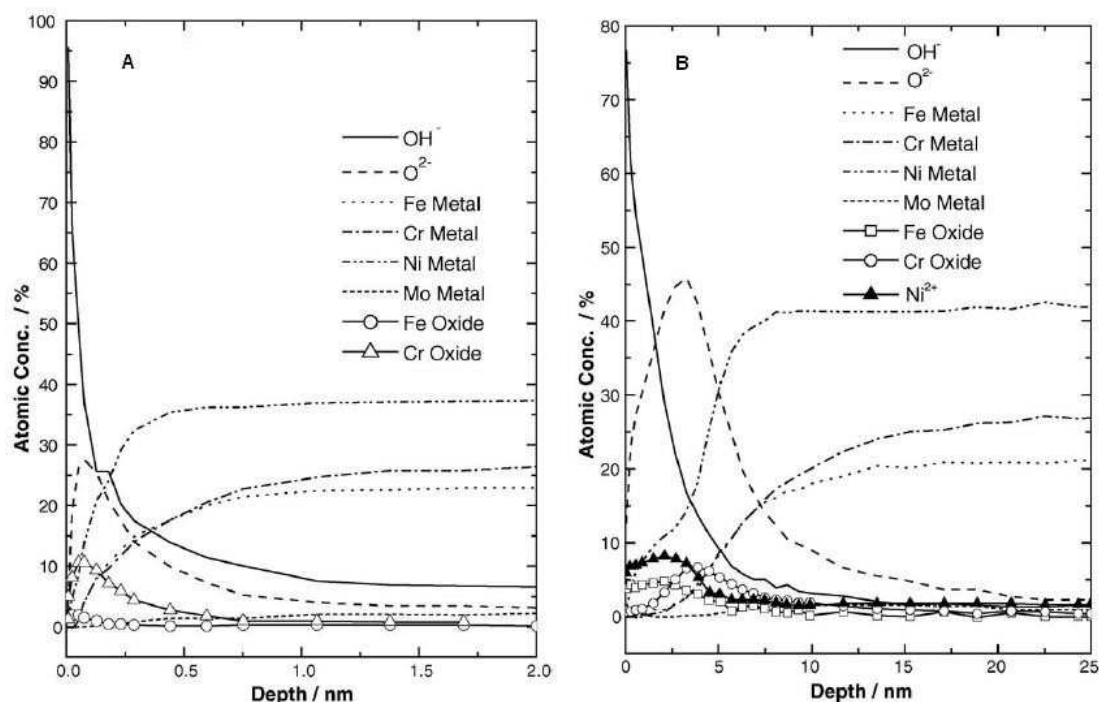


Figure III-14. Evolution de la concentration des éléments présents à la surface d'un alliage à base nickel : (A) état initial et (B) après une série de 9 balayages par voltampérométrie cyclique [18] ; milieu NaOH 0,1 M ; $v_b = 1 \text{ mV s}^{-1}$; balayages compris entre -1,4 et 0,6 V vs. [Hg/HgO - 0,1 M KOH].

Ces observations ne semblent pas en désaccord avec nos résultats. Ces électrodes d'acier ont été cyclées jusqu'au potentiel de dégagement d'hydrogène, *i.e.* -1,2 V vs. [Hg/HgO - 0,1 M KOH]. Une zone de réduction est nettement visible sur les voltampérogrammes présentés, elle pourrait correspondre à la réduction des oxydes de surface ainsi qu'à la redéposition d'une partie des espèces dissoutes de chrome et de fer. Cette hypothèse expliquerait la présence de nickel, à l'état d'oxydation 0, à l'interface oxydes/métal. Dans le cas de l'alliage de base nickel, la couche externe aurait été enrichie en oxydes de nickel à cause d'une déficience en fer et chrome, qui n'aurait pas permis la réduction intégrale des oxydes de nickel après la redéposition.

Au cours de nos expériences, l'électrode d'acier 316L a été exclusivement soumise à un potentiel supérieur à 0 V vs. Hg/Hg - 1 M KOH et surtout maintenue à un potentiel de 0,8 V vs. [Hg/Hg - 1 M KOH] durant de longues périodes. Tout phénomène de redéposition cathodique est improbable dans ces conditions. De plus, la très forte alcalinité de notre électrolyte aurait favorisé la dissolution des oxydes de fer et chrome comparativement aux oxydes de nickel [19-21].

III.2. Etude de la formation et du comportement de la couche à la surface de l'acier 316L

Pour comprendre les phénomènes physico-chimiques en cours d'expérience, il nous faut maintenant étudier les courbes électrochimiques mesurées entre les phases de dégagement continu. Etant donné les analyses de la surface de l'électrode acier, nous considérerons, dans un premier temps, que le film est exclusivement constitué d'oxydes de nickel. L'effet du chrome et du fer dans la couche d'oxydes sera discuté par la suite.

III.2.1. Comportement électrochimique des oxydes de nickel en milieu alcalin

Les oxydes de nickel ont été bien étudiés dans la littérature à cause de leur importance dans le domaine des accumulateurs alcalins. Dans cette partie, nous allons ainsi exposer un récapitulatif de leur comportement électrochimique, ce qui facilitera l'analyse et la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'OER.

Les hydroxydes de nickel, à l'état d'oxydation 2, peuvent exister sous deux formes : l'une anhydre, notée β , et l'autre hydraté, notée α .

La phase β -Ni(OH)₂ possède une structure cristalline lamellaire de type brucite, correspondant au composé Mg(OH)₂. Les atomes d'oxygène sont empilés selon un mode hexagonal compact parallèlement à l'axe c définissant les plans lamellaires. Les atomes d'hydrogène sont quant à eux situés dans des sites tétraédriques formés par les atomes d'oxygène et placés dans les espaces interlamellaires, Figure III-15.

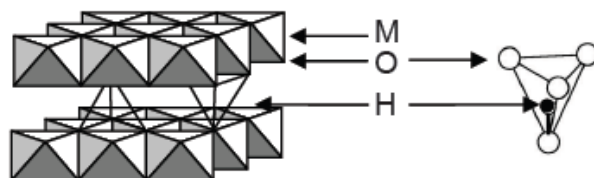


Figure III-15. Représentation de la structure cristalline des hydroxydes de nickel β -Ni(OH)₂ [22].

Dans le cas des hydroxydes de nickel hydratés, α -Ni(OH)₂, la structure des oxydes diffère de celle précédemment énoncée à cause de la présence d'eau dans les espaces interlamellaires. Figlarz et al.

[23, 24] ont montré que la structure de ce composé est turbostatique, c'est-à-dire que les feuillets sont désorientés les uns par rapport aux autres, suivant l'axe c . Cette spécificité explique les difficultés à caractériser précisément cette structure par DRX et peut justifier certains des résultats que nous avons obtenus, *i.e.* la présence d'une cristallinité limitée à l'échelle nanométrique. Le paramètre de maille a_{hex} de la structure hydratée est identique à celui de la structure anhydre (3,12 Å) mais son paramètre de maille c_{hex} est approximativement doublé (8 Å contre 4,6 Å) à cause des phénomènes d'insertion d'eau. Le degré d'oxydation moyen des cations nickel dans le cas de ces deux structures est compris en 2 et 2,2 [25].

Lors de l'imposition d'un potentiel anodique, ces composés sont oxydés suivant la réaction électrochimique (III-2) :



La forme β -Ni(OH)₂ évolue vers la forme β -NiOOH, dont les caractéristiques cristallines sont équivalentes. Le degré d'oxydation des ions nickel dans cette phase est compris entre 2,7 et 3 [25].

La forme α -Ni(OH)₂ s'oxyde en γ -NiOOH, espèce également hydratée, avec une insertion de cations alcalins dans l'espace interlamellaire. Le degré d'oxydation moyen des cations nickel dans cette phase est sensiblement supérieur à celui de la phase β -NiOOH puisqu'il est compris entre 3,5 et 3,7 [25]. Il est dû à la présence de nickel à l'état d'oxydation 4 dans la structure de l'oxyde.

Dans ces matériaux, la cohésion des feuillets est assurée par un réseau de liaisons hydrogène mais leur déficience, dans le cas de γ -NiOOH, pourrait être compensée par les phénomènes d'insertion cationique. Les cations alcalins stabiliseraient les feuillets de la forme γ -NiOOH, via des interactions électrostatiques, Figure III-16.

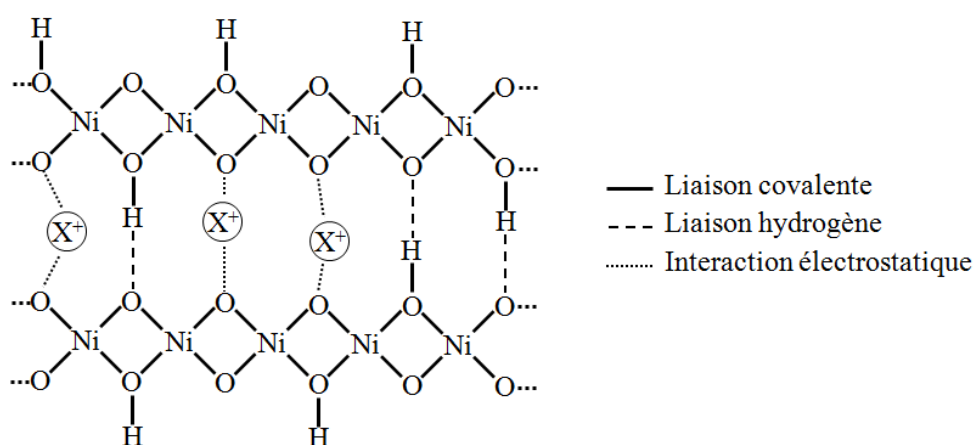


Figure III-16. Représentation schématique et probable des interactions cationiques sur la stabilité des feuillets d'oxohydroxydes de nickel sous la forme γ .

Les différentes étapes de transitions entre ces différents oxydes sont couramment représentées selon un schéma introduit à l'origine par Bode et al. [26] et repris par un grand nombre d'auteurs [23, 27, 28], Figure III-17.

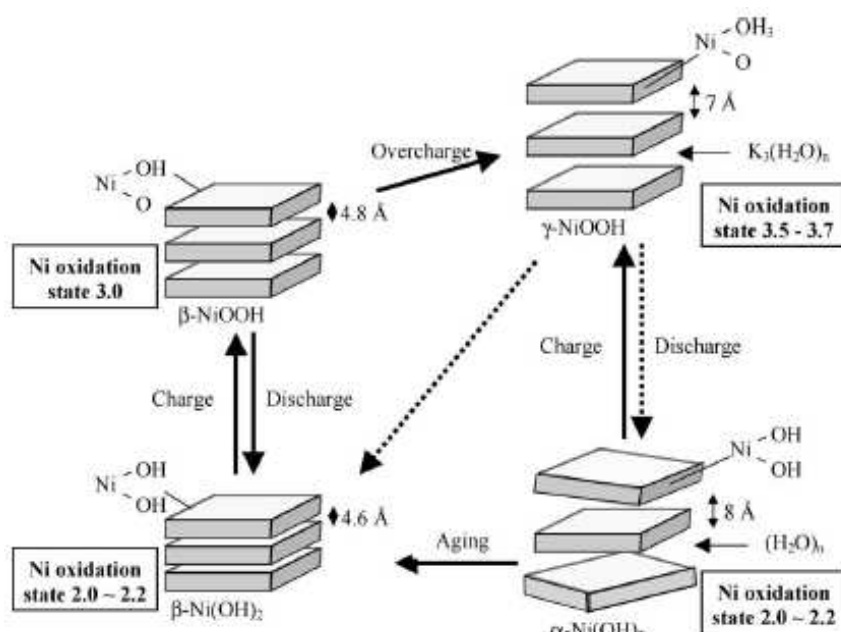


Figure III-17. Schéma récapitulatif des transitions entre les différents oxydes de nickel [28].

Les réactions classiques de charge/décharge dans les batteries nickel alcalines se déroulent entre les deux formes β . Lors de surcharge, la phase β -NiOOH évolue vers la phase γ -NiOOH. Les cycles se font alors entre la phase α -Ni(OH)₂ et γ -NiOOH.

L'évolution de α -Ni(OH)₂ vers la forme β -Ni(OH)₂ correspond à un vieillissement en solution alcaline et est le résultat d'un phénomène de déshydratation engendré par l'électrolyte.

Il faut ensuite prendre en considération la possibilité de cyclage entre la phase γ -NiOOH et la phase β -Ni(OH)₂ [23].

Cette description du comportement électrochimique des oxydes de nickel est à mettre en lien avec les analyses par spectroscopie de diffusion Raman de la partie III.1.3.2. Ils pourraient expliquer et justifier la présence de α -Ni(OH)₂ dans les films d'oxydes puisque le traitement de nos électrodes équivaut à une réaction de surcharge des oxydes de nickel.

III.2.2. Interprétations des phénomènes de transition électrochimique des oxydes de nickel au cours de la réaction de dégagement d'oxygène

Les caractérisations électrochimiques enregistrées par voltampérométrie cyclique, entre les phases de dégagement continu, sont représentées Figure III-18. Nous n'avons représenté que les courbes mesurées aux premiers instants de l'expérimentation, *i.e.* jusqu'à 7 jours, soit 144 heures.

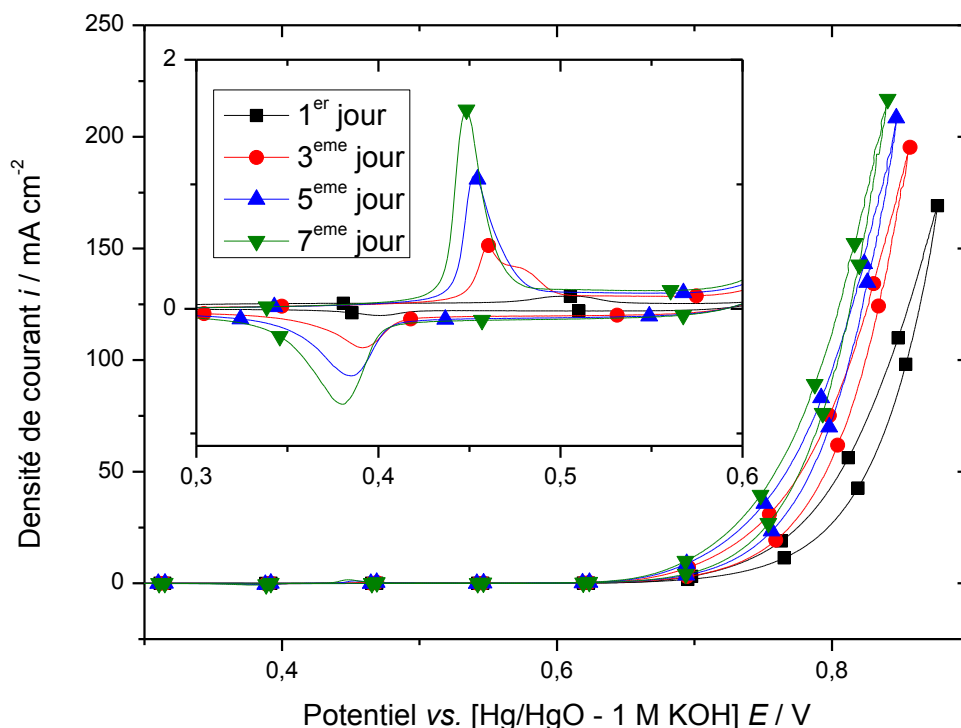


Figure III-18. Evolution des voltampérogrammes caractéristiques de l'électrode en acier 316L durant les sept premiers jours de la période d'activation ; milieu LiOH 5 M ; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $v_b = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$.

Un pic d'oxydation situé vers 0,45 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] est observable, il évolue avec le temps de fonctionnement. Bien que des transitions électrochimiques des oxydes de fer et de chrome puissent avoir lieu dans ce domaine de potentiel, les caractérisations réalisées dans la partie III.1.3 nous permettent d'attribuer ce pic à la transition électrochimique ($\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$).

Cette hypothèse est en outre validée par le biais de la mesure des spectres de diffusion Raman, Figure III-19, sur des électrodes polarisées une heure à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]. Les positions des deux pics observés : $\nu_1 = 477,4 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 557,4 \text{ cm}^{-1}$, correspondent bien à celles présentées dans la littérature dans le cas d'oxydes de nickel polarisés [10, 11, 14, 29, 30]. Mais, à l'instar des commentaires énoncés dans la partie III.1.3.2, il ne nous est pas possible d'identifier avec exactitude la phase d'oxydes formée (phase β ou γ).

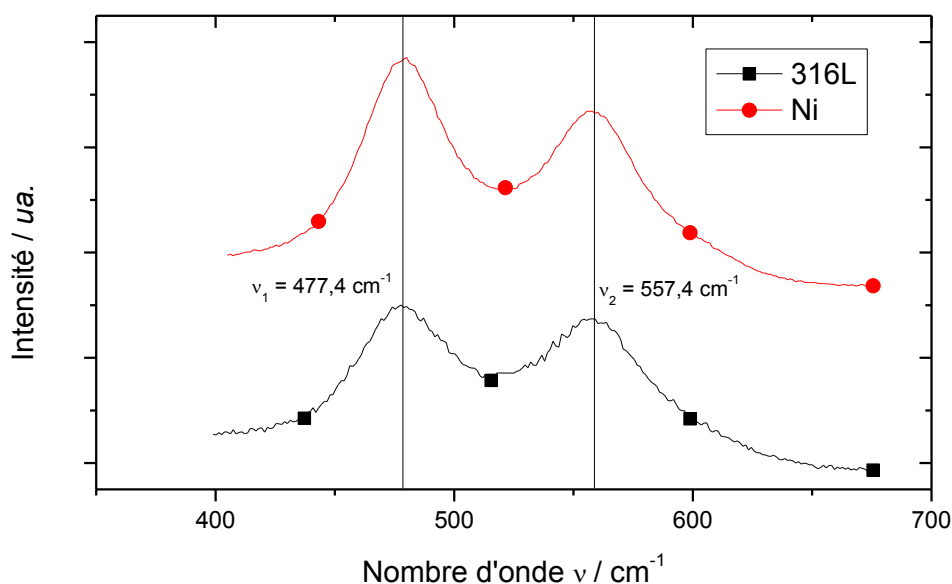


Figure III-19. Zone active des spectres de diffusion Raman des électrodes d'acier 316L et de nickel vieilli 250 heures en milieu LiOH 5 M ; les spectres ont été acquis 5 min après 1 heures de polarisation des électrodes à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; les spectres ont été corrigés des spectres mesurés à la surface des électrodes non vieilles.

Le second point remarquable, Figure III-18, est le décalage du pic d'oxydo-réduction vers des potentiels plus cathodiques. Ce phénomène, largement décrit dans la littérature, est relatif au comportement du nickel et de ses oxydes en milieu alcalin [25, 28, 31]. Il est dû à l'apparition progressive d'une part plus importante de γ -NiOOH dans le film.

Compte tenu d'un fonctionnement quasi-exclusif en dégagement d'oxygène et des considérations bibliographiques de la partie III.2.1, il est envisageable, qu'aux premiers jours de l'expérience, l'épaisseur de la couche d'oxydes ait été suffisamment faible pour permettre une déshydratation totale des oxydes durant les cycles de voltampérométrie. En revanche, son épaissement continu a eu pour conséquence d'atténuer cet effet en le limitant à une part de plus en plus restreinte de la totalité des oxydes contenus dans le film.

Comme les analyses XPS présentées dans la partie III.1.3.3 ont été effectuées sur des électrodes polarisées, nous avons cherché à mettre en évidence la phase d'oxydes γ et le degré d'oxydation des cations à la surface de l'électrode.

La difficulté rencontrée lors de cette analyse est liée aux problèmes de déconvolution des raies d'émission des différents éléments chimiques puisque l'ensemble des pics peuvent être modélisés par une unique gaussienne, avec une précision de 99,5%. Les résultats pouvant être obtenus par cette

méthode n'ont donc que peu de validité physique. Par conséquent, seule la position des raies d'émission des photo-électrons peut nous renseigner sur le degré d'oxydation des cations.

La position des pics $2p_{3/2}$ mesurés pour le nickel, le fer et le chrome sont, respectivement, de 855,5 eV, 711 eV et 580,6 eV. L'étude de la littérature dans ce domaine nous a amené au même constat que dans le cas des analyses Raman : la position des pics présentés dans la littérature est assez disparate [32-36], et spécialement dans le cas du nickel.

Nous ne pouvons ainsi que supposer la présence d'un mélange de Ni^{II} et Ni^{III} dans la couche. Dans le cas des oxydes de fer, la position du pic semblerait plutôt indiquer un degré d'oxydation 3. Les espèces de chrome sembleraient, quant à elles, être à l'état d'oxydation 6 (le pic caractéristique de Cr^{III} étant proche de 577 eV). Ces résultats ne sont pas étonnants, et recourent la discussion menée dans la partie III.1.4. En considérant les différentes données thermodynamiques relatives aux constituants de la couche (oxydes de fer, de chrome et de nickel) [3], il apparaît clairement que les cations nickel sont présents à un état d'oxydation inférieur ou égale à ceux de fer et de chrome.

En tenant compte des degrés d'oxydation définis pour chaque espèce, nous pouvons définir, en accord avec les données thermodynamique [3, 37], qu'un atome de nickel ou de fer est lié à deux atomes d'oxygène et qu'un atome de chrome est lié à trois atomes d'oxygène. En effet, la présence de phases non hydratées est improbable et les espèces possibles de fer et de nickel sont $Fe(OH)_2/FeOOH$ et $Ni(OH)_2/NiOOH$. N'ayant pu obtenir d'information sur une phase hydratée du chrome à l'état d'oxydation 6, nous avons considéré que les oxydes de chrome étaient présents sous la forme CrO_3 , ce qui n'a que peu d'influence sur le résultat suivant. D'après la composition totale du film, Tableau III-2, il reste ainsi 2,3 atomes supplémentaires d'oxygène par cation métallique, et pourraient être attribués à la présence d'eau dans la couche.

Un tel résultat a déjà été obtenu par Hashimoto et al. [38] au cours de l'étude d'alliages à base nickel sous polarisation à 0,2 V vs. [ECS] dans un milieu NaOH à 50 %wt à 120° C. La quantité d'eau repérée dans cette étude est néanmoins beaucoup plus faible que dans notre cas : 0,6 par cation, mais peut facilement s'expliquer par une différence de protocole expérimental. De plus, cette valeur de 2,3 molécules d'eau par cation est plausible puisque French et al. [39] affirment qu'une seule molécule de $\alpha-Ni(OH)_2$ peut contenir jusqu'à 8 molécules d'eau.

Ces interprétations sont donc en accord avec les résultats électrochimiques, Figure III-18, et mettent en évidence la présence d'oxydes de nickel hydratés : $\alpha-Ni(OH)_2$ ou $\gamma-NiOOH$ suivant le potentiel d'électrode.

III.2.3. Croissance du film catalytique et stabilité en fonctionnement continu

Le troisième point remarquable des caractérisations électrochimiques, Figure III-18, est l'augmentation de la densité de courant maximale des pics d'oxydation et de réduction de la réaction de transition ($\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$) ainsi que de la capacité équivalente de cette réaction³. Cette évolution dénote une augmentation de la quantité de matière réactive à la surface de l'électrode et peut donc être assimilée au phénomène de croissance de la couche catalytique.

Par ailleurs, cette observation a déjà été mise en avant dans plusieurs études portant sur le comportement du nickel, aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu neutre [25, 40, 41]. L'étude bibliographique dans ce domaine s'avère essentielle puisque les rares publications concernant les aciers austénitiques en milieu alcalin ne semblent pas indiquer la formation d'une couche de surface quasi-exclusivement constituée de nickel.

Medway et al. [40] ont étudié la croissance d'oxydes à la surface d'une électrode de nickel, en milieu KOH molaire, par cyclage électrochimique. Leurs résultats indiquent un arrêt de la croissance du film après 90 minutes de cyclage entre - 0,4 et 0,6 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] à une vitesse de balayage en potentiel de $v_b = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Il a été montré que la formation de cette couche passive, à la surface de l'électrode de nickel, implique la croissance simultanée de deux couches d'oxydes superposées, Figure III-20 : une couche externe et poreuse composée d'hydroxydes de nickel (ou oxohydroxydes suivant la valeur du potentiel appliqué) et une couche interne et compacte de NiO. Cette structure est d'ailleurs très similaire à celle que nous avons pu observer par MET, Figure III-9A. Toujours selon Medway et al. [40], lorsque le potentiel de l'électrode de nickel est placé dans des zones d'oxydation, la formation de la couche externe serait générée par l'oxydation du Ni^0 en espèces Ni^{II} à l'interface $\text{Ni}|\text{NiO}$, lesquelles précipiteraient au contact des ions OH^- après avoir migré dans la couche de NiO. La croissance de la couche de NiO résulterait, quant à elle, de la déprotonation des ions OH^- en O^{2-} , espèces qui migreraient vers l'interface $\text{Ni}|\text{NiO}$ et réagiraient avec les ions Ni^{2+} formés.

A partir d'une certaine épaisseur, la couche interne de NiO agirait comme une barrière protectrice, en inhibant la migration des ions Ni^{2+} et O^{2-} . Cette couche serait ainsi à l'origine de la passivité de l'électrode.

³ Il s'agit de l'aire de la courbe sous les pics d'oxydation et de réduction.

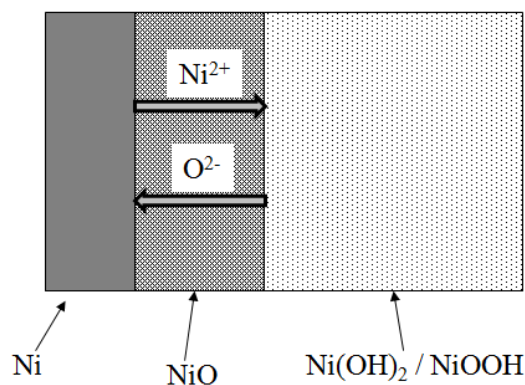


Figure III-20. Représentation schématique de la superposition de couches d'oxydes à la surface d'une électrode nickel et de leurs mécanismes de croissance proposés dans l'étude de Medway et al. [40].

Nous avons, par conséquent, suivi l'évolution de la capacité de la réaction cathodique ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$), par intégration de l'aire sous la figure de voltampérométrie cyclique (*cf.* inset Figure III-18). Les résultats, Figure III-21, montrent que la couche d'oxydes ne cesse de croître tout au long de la période d'activation et aucun palier ne semble apparaître.

En se fondant sur le mécanisme de croissance précédemment énoncé, il semble inconcevable qu'une couche interne de NiO, épaisse et parfaitement couvrante, se soit développée à l'interface métal|hydroxydes. De plus, ce type de croissance contrôlé par électromigration est assez improbable à la vue de l'épaisseur importante (≈ 70 nm) de la couche formée à la surface de l'acier 316L. En comparaison, l'épaisseur de la couche passive obtenue par Medway et al. est de 8 nm.

Bien que notre électrode en acier 316L soit fondamentalement différente d'une électrode de nickel puisqu'elle n'en contient qu'approximativement 10% en masse, la composition initiale de l'acier 316L n'explique pas l'absence de la couche de NiO. En effet, nous avons également suivi l'évolution de la capacité de la réaction ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) sur une électrode de nickel pur. Les résultats, Figure III-21, ne montrent pas, non plus, de stabilisation de la croissance de la couche d'oxydes à sa surface après 250 heures de polarisation continue à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH].

Ainsi à potentiel élevé, dans le domaine de dégagement d'oxygène, une hypothétique formation de NiO aurait été intégralement annihilée par une réaction d'oxydation : la couche aurait perdu sa structure binaire [42-44] et serait uniquement constituée d'oxohydroxydes de nickel. Le film formée à la surface de l'acier 316L pourrait donc être composé exclusivement de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ou $\gamma\text{-NiOOH}$, suivant la valeur du potentiel d'électrode.

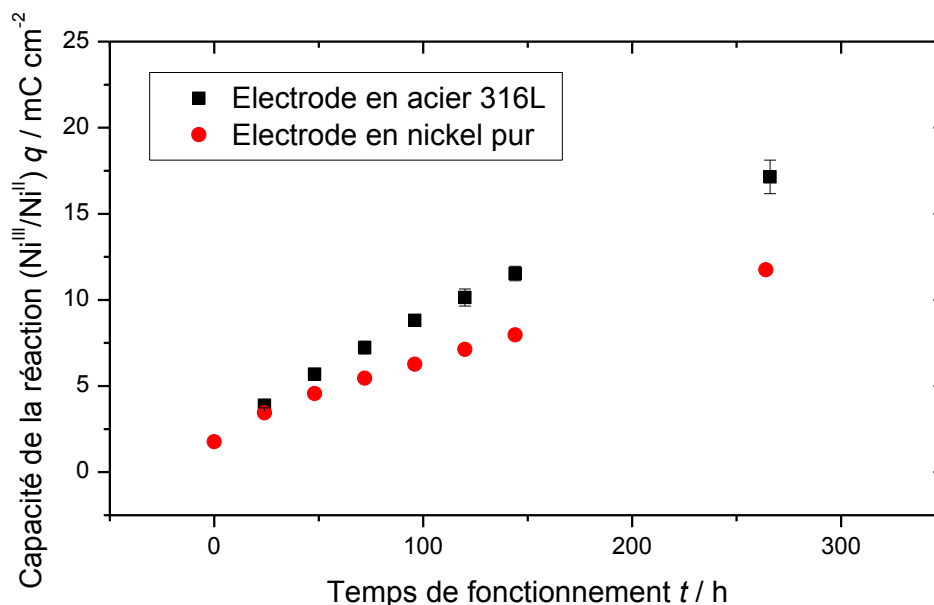


Figure III-21. Evolution de la capacité de la réaction électrochimique ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) au cours de l'essai de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M ; les valeurs de capacité ont été obtenues par intégration des courbes de voltampérométrie cyclique, mesurées toutes les douze heures ; les données statistiques, pour l'électrode d'acier 316L, ont été obtenues sur six essais ; Aucune donnée statistique n'est fournie pour l'électrode de nickel pur.

Il nous semble donc finalement plus probable que le mécanisme de croissance du film soit un mécanisme de dissolution anodique / précipitation. Lors de la polarisation de l'électrode, les espèces à l'état d'oxydation 0, sont dissoutes via la formation d'ions qui reprécipitent instantanément à la surface de l'électrode à cause leur faible solubilité. Compte tenu de la différence de solubilité entre les ions Cr, Fe et Ni en milieu alcalin, ce mécanisme explique parfaitement le fort enrichissement en nickel dans le film d'oxydes et la possibilité de développement d'une couche épaisse, en comparaison à celle formée par électro-migration.

Les propriétés de protection, vis-à-vis de la corrosion, offertes par un tel mécanisme de croissance ont été analysées par Bockris et al. [45] dans une étude consacrée à l'élucidation du mécanisme de passivité du nickel sous polarisation anodique en milieu acide.

Il a tout d'abord été démontré la formation d'une couche composée de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lors de l'application d'un potentiel anodique. Bien qu'instable en milieu acide, les hydroxydes peuvent précipiter à la surface de l'électrode dès que le courant d'électrode dépasse la valeur du courant limite de diffusion des ions NiOH^+ , précurseurs du film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Mais ce n'est qu'en augmentant encore le potentiel d'électrode, que le film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est converti par oxydation en un film passif.

Cette deuxième étape d'oxydation permet au film d'acquérir une non-stœchiométrie qui lui confère des propriétés de semi-conductivité. Sa conductivité électronique est ainsi exacerbée, ce qui réduit drastiquement les phénomènes de migration des ions dans le film et inhibe donc la dissolution de l'électrode.

Comme le mécanisme de croissance et la structure du film décrits par Bockris et al. [45, 46] semblent analogues à ceux du film formé à la surface de nos électrodes d'acier 316L et de nickel, un mécanisme de protection similaire pourrait se produire.

De plus, nous avons démontré que le film d'oxydes à la surface des électrodes est composé de γ -NiOOH lors de l'OER. Or ces espèces sont non-stœchiométriques et confèrent probablement au film des propriétés semi-conductrices. De fait, nous pouvons supposer à juste titre que le film assure la protection de l'électrode, par inhibition de la migration des cations métalliques (Fe^{x+} , Cr^{y+} , Ni^{z+} , ...) au cours du fonctionnement continu⁴. Cette caractéristique expliquerait la faible épaisseur du film catalytique, même après 3 000 heures de fonctionnement. En outre, la présence d'une porosité dans la couche n'est pas problématique pour la stabilité de l'électrode puisque l'électrolyte piégé serait oxydé en oxygène gazeux et bloquerait l'accès à la partie non oxydée de l'électrode.

Ces interprétations soulignent également la phase critique du processus de dégagement d'oxygène qui affecte la stabilité des électrodes : il s'agit de la période initiale de mise en potentiel. Dans le cas de notre étude, la croissance du film d'oxydes a donc vraisemblablement été induite par les séquences dites de caractérisation des électrodes, entre les périodes de fonctionnement continu.

A cette occasion, nous pouvons émettre une critique à l'égard des essais de vieillissement des catalyseurs de l'OER à base de cobalt, réalisés dans la littérature, puisqu'ils ne prennent pas en considération ce phénomène.

III.2.4. Origine des propriétés électrocatalytiques du film formé à la surface de l'acier 316L

Les valeurs de capacité de la réaction ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$), présentées Figure III-21, sont directement proportionnelles à la quantité de NiOOH, à la surface de l'électrode, qui sont les sites actifs de la réaction de dégagement d'oxygène [47]. Nous avons ainsi retracé les voltampérogrammes de la Figure

⁴ De telles propriétés de semi-conductivité sont difficilement caractérisables dans notre cas puisqu'il n'est pas aisé de réaliser des mesures lors d'un dégagement gazeux. Cependant cette hypothèse sera validée par l'établissement d'une procédure d'activation accélérée, cf. partie III.4, ce qui aurait été impossible si la croissance du film avait été équi-répartie dans le temps.

III-18 en normant la densité de courant mesurée par la valeur de la capacité correspondante, Figure III-22, afin d'évaluer l'évolution des propriétés catalytiques des sites actifs.

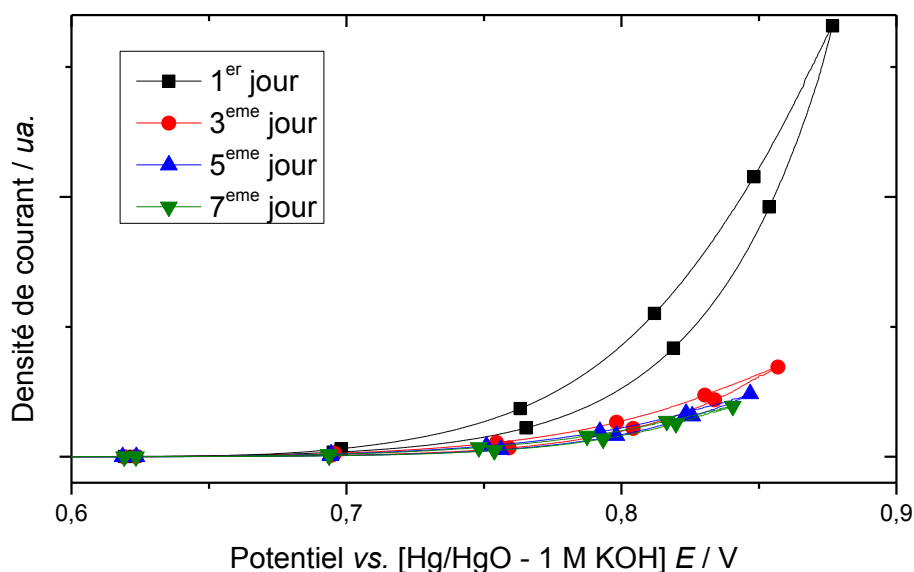


Figure III-22. Evolution des voltampérogrammes caractéristiques de l'électrode en acier 316L durant les sept premiers jours de la période d'activation ; milieu LiOH 5 M ; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $v_b = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; les densités de courant sont normées par rapport aux valeurs de capacité de la réaction ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) correspondantes.

Une chute très importante de la performance des sites actifs est visible entre le premier et le troisième jour de vieillissement. La rapide disparition des composés de chrome et de fer dans la couche externe de l'électrode (*cf.* partie III.1, analyses de la composition chimique de l'électrode), pourrait être responsable de cette décroissance de performance. En effet, dans le cas de l'étude de différents types de catalyseur, Singh et al. [48-51] ont montré une interaction *constructive* entre les éléments possédant une structure électronique *d* peu remplie (Cr, V, ...) et ceux possédant une structure électronique *d* avec beaucoup d'électrons (Fe, Ni, Co, ...). Ce phénomène de synergie connu est qualifié dans la littérature par *hypo-hyper d interbonding effect* ; il permet la modulation la réactivité et la sélectivité de catalyseurs vis-à-vis d'une réaction spécifique [17].

C'est un effet à courte distance puisqu'il s'agit d'interactions liées aux propriétés quantiques des atomes : les cations ne peuvent interagir qu'avec leurs plus proches voisins [52]. L'obtention de cet effet nécessite donc une parfaite homogénéisation des composés à l'échelle atomique et il dépend largement des procédures de fabrication des catalyseurs.

De plus, l'existence d'un tel effet de synergie clarifierait l'origine des différences de performance, vis-à-vis de l'OER, entre l'électrode d'acier 316L et de nickel pur. Même si les films catalytiques formés

possèdent une composition cationique très proche, les cations de fer et de chrome auraient pu être incorporés de manières différentes. Dans le cas de l'électrode d'acier 316L, le fer et le chrome proviennent tous deux de l'électrode elle-même⁵, et pourraient avoir été piégés dans le film catalytique lors de la précipitation des oxydes nickel. Dans le cas des électrodes de nickel, le fer et de chrome proviendraient plutôt d'un dépôt anodique et seraient ainsi présents sous formes d'agglomérats à l'échelle l'atomique : leurs présences ne donneraient pas lieu à cet effet de synergie

Sur la Figure III-22, nous remarquons également que les voltampérogrammes du 5^{ème} et 7^{ème} jour se superposent alors qu'au même moment, les performances des électrodes continuent d'augmenter, Figure III-18. Le film catalytique aurait donc atteint sa composition finale de stabilité (celle mesurée après 250 heures) après 5 jours d'expérience ; l'augmentation de la densité de courant mesurée sur l'essai de vieillissement ne serait ainsi plus liée qu'à l'augmentation de la rugosité de l'électrode.

Toutefois, nous avons préalablement noté que la couche catalytique ne cessait de croître tout au long de l'expérience, Figure III-21, alors que la densité de courant se stabilisait après 200 heures d'expérience. Cela pourrait indiquer que les sites actifs, plus en profondeur du film, seraient bloqués par la présence de bulles qui ne peuvent pas être évacuées : les ions OH⁻ ne peuvent pas accéder à ces sites actifs.

III.2.5. Récapitulatif du comportement et des propriétés du film catalytique formé à la surface de l'acier 316L

Nous avons mis en évidence le mécanisme de croissance de la couche catalytique à la surface de l'acier 316L au cours de l'essai de vieillissement. Elle est formée par un mécanisme de dissolution anodique / précipitation, *i.e.* lors de l'application d'un potentiel anodique, les espèces de surface sont d'abord dissoutes avant de précipiter à la surface de l'électrode. Ce mécanisme justifie le fort enrichissement en oxydes de nickel de la couche (82,5% de Ni / 10% de Fe / 7,5% de Cr) par une plus faible solubilité des ions nickel en milieu alcalin, comparativement aux ions fer et chrome.

Hors polarisation, le film catalytique est essentiellement composé de α -Ni(OH)₂, oxydés en γ -NiOOH lors de l'OER. Ces espèces γ -NiOOH sont considérées comme étant les sites actifs de la réaction de dégagement d'oxygène ; leurs degrés d'oxydation moyen est de 3,6 (pour les cations nickel) à cause de la présence de Ni^{IV}.

⁵ Des essais de vieillissement de l'acier 316L ont été réalisés en utilisant des contre-électrodes en cuivre et carbone. Dans ces deux configurations, la densité de courant atteinte après 250 heures est identique à celle obtenue avec une contre-électrode en acier 316L. Ainsi, si ces espèces impactent les performances, elles ne peuvent avoir que la même origine dans ces trois tests.

L'étude de la littérature dans le domaine de la passivation des électrodes de nickel nous a également permis d'identifier un mécanisme de protection de l'électrode qui est fondé sur les propriétés de semi-conductivité du film. La formation de γ -NiOOH dans le film augmenterait sa conductivité électronique et inhiberait en conséquence la migration des cations métalliques, limitant ainsi la corrosion de l'électrode. Bien qu'il nous soit délicat de caractériser directement ce phénomène au cours d'un dégagement gazeux, il nous apparaît cohérent compte tenu de la spécificité des oxydes γ -NiOOH. De plus, un élément de validation de ce phénomène sera apporté dans la partie III.4 lors de l'établissement d'une procédure d'activation accélérée de l'électrode.

Concernant les propriétés electrocatalytiques du film formé à la surface de l'acier 316L, elles semblent liées à deux phénomènes. Le premier est un effet purement géométrique engendré par l'augmentation de sa rugosité. Le second est un effet de synergie dû à la présence de fer et de chrome dans le film. Leur présence semble nettement améliorer les propriétés catalytiques des oxydes de nickel vis-à-vis de l'OER via des interactions à l'échelle atomique appelées *hypo-hyper d interbonding effect*. De plus, en considérant une différence entre l'origine des espèces de fer et de chrome dans le film catalytique de l'électrode d'acier 316L et de nickel, cet effet peut expliquer les différences de performances observées dans la partie III.1.

En résumé, durant la période d'activation, l'électrode d'acier 316L a spontanément évolué vers un état de pseudo-équilibre (la croissance du film ne se stabilisant pas), en réponse à l'environnement expérimental appliqué : potentiel, atmosphère oxydante, dégagement gazeux et alcalinité. Ces résultats recourent avec la discussion concernant la pertinence de la conception d'électrodes initialement très performantes, cf. II.3.3. Nous pensons maintenant qu'il serait préférable d'établir dans un premier temps l'état de stabilité des couches catalytiques dans une application précise, puis de définir une procédure de fabrication adéquate.

D'un point de vue plus général, nous pouvons faire un parallèle avec le comportement des oxydes de cobalt, énoncé dans la partie II.1.1, et celui des oxydes de nickel dans les processus électrochimiques précédant le dégagement d'oxygène.

III.3. Analyse de la stabilité sur 3 000 heures de fonctionnement

III.3.1. Séquence expérimentale

La séquence expérimentale est proche de celle décrite dans la partie II.3.1, avec pour seule différence l'utilisation de contre-électrodes en cuivre. Cette modification nous a permis de doser les produits de corrosion de l'électrode d'acier 316L par ICP-AES et ainsi d'étudier précisément sa stabilité sur 3 000 heures d'expériences.

Six essais ont été démarrés et progressivement arrêtés à 250, 500, 750, 1 000, 1 800 et 3 000 heures de fonctionnement. Les données statistiques présentées, moyenne et erreurs relative, n'ont donc pu être obtenues que jusqu'à un temps de fonctionnement de 1 800 heures. Après ce temps, seule une électrode a été testée.

III.3.2. Résultats des essais de vieillissement

Au niveau expérimental, l'électrolyte a été remplacé après 1 000 heures de fonctionnement à cause de l'agglomération de LiOH sous forme de cristaux, à proximité de la contre-électrode. Cette observation se justifie par la migration et l'accumulation des ions Li^+ , qui ont progressivement précipités. La diminution de la densité de courant mesurée, après 800 heures de fonctionnement, Figure III-23, peut ainsi être expliquée par la chute du pH dans l'électrolyte. Le phénomène est inverse après le remplacement de l'électrolyte et les plus fortes densités de courant s'interprètent par un pH plus important.

Nous avons également remplacé l'électrolyte ainsi que la contre-électrode, à cause d'une perte de contact au niveau de la connectique, après 1 800 heures. Un dépôt brun s'est alors formé sur l'électrode et l'électrolyte a pris une couleur bleu. Nous avons attribué ce phénomène à la dissolution de la contre-électrode de cuivre et à un dépôt anodique de cuivre à la surface de l'électrode d'acier. Nous pensons que, durant les premiers instants de l'expérience, l'électrode de cuivre a été intégralement recouverte par les produits de corrosion de l'électrode d'acier 316L, ce qui l'a stabilisée. En revanche, lors de son remplacement à 1 800 heures de fonctionnement, la dissolution de l'électrode d'acier 316L n'était plus suffisamment importante pour la recouvrir complètement : elle s'est donc dissoute.

A 2 200 heures de fonctionnement, nous avons donc renouvelé l'électrolyte et remplacé la contre-électrode de cuivre par une électrode d'acier 316L, afin de finir l'expérimentation sur 3 000 heures. L'électrode de travail a été nettoyée mécaniquement à l'aide d'un papier humidifié. D'après les mesures de quantité de matières actives, Figure III-24, et les observations MEB, Figure III-28 et Figure III-29, le nettoyage ne semble pas avoir drastiquement impacté la couche d'oxydes : elle adhère bien au substrat.

Suite au nettoyage, les densités de courant mesurées, Figure III-23, ont augmenté et atteint un palier d'une valeur supérieure. Il est probable que l'intégralité du cuivre n'ait pas été enlevée au cours du nettoyage, et qu'il ait pu influencer sur les propriétés catalytiques du film. Bien que cette conclusion demeure purement hypothétique, elle serait intéressante à étudier.

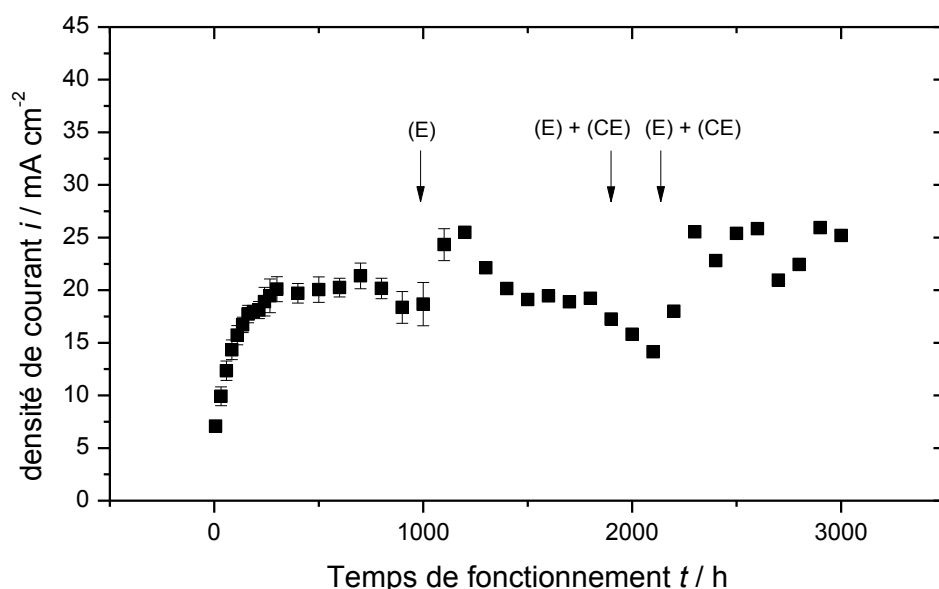


Figure III-23. Etude du vieillissement de l'acier 316L lors d'un fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $23^{\circ}\text{C} < T < 27^{\circ}\text{C}$; chute ohmique non compensée ; données statistiques dégressives au cours du temps, les électrodes ont été arrêtée progressivement après 250, 500, 750, 1 000, 1 800 et 3 000 heures de fonctionnement ; (E) et (CE) symbolisent respectivement un changement de l'électrolyte et de la contre-électrode.

Dans l'ensemble, et compte tenu des difficultés expérimentales, nous pouvons admettre qu'un palier de densité de courant, stable sur 3 000 heures de fonctionnement, s'établit après la période d'activation de l'acier 316L. Cette supposition est d'ailleurs renforcée par les observations MEB à fort grossissement (Figure III-25 à Figure III-28) : la surface externe du film d'oxydes évolue peu avec le temps de fonctionnement. Dans la suite de la partie, nous ne prendrons en considération que les points de mesure avant 1 800 heures de fonctionnement.

En premier lieu, nous observons une période d'activation des électrodes et l'établissement d'un palier limite proche de 20 mA cm^{-2} . Ainsi, si la présence de fer et de chrome influe sur les propriétés catalytiques du film, ce qui est probable, la composition du film est identique à celle du film obtenu lors de l'utilisation d'une contre-électrode en acier 316L. Le fer et le chrome ne peuvent donc provenir que de la dissolution de l'électrode elle-même, ce qui renforce l'importance du mécanisme de formation dans l'obtention d'un effet de synergie par *hypo-hyper d interbonding effect*.

Les données statistiques, Figure III-23, révèlent une erreur relative inférieure à 7%, abstraction faite des points de mesure à 900 et 1 000 heures. Ces erreurs sont, en outre, maximales pour les points de mesure enregistrés les 100 premières heures de l'expérience. Elles sont corrélées à la différence d'état de surface initiale des électrodes, ce qui est validé par les erreurs relatives⁶ obtenues sur les mesures de capacité, Figure III-24, qui sont également maximales dans la même gamme de temps. Par la suite, ces différences s'amenuisent et prouvent que les électrodes atteignent toutes un même état de pseudo-équilibre, en réponse aux conditions expérimentales appliquées.

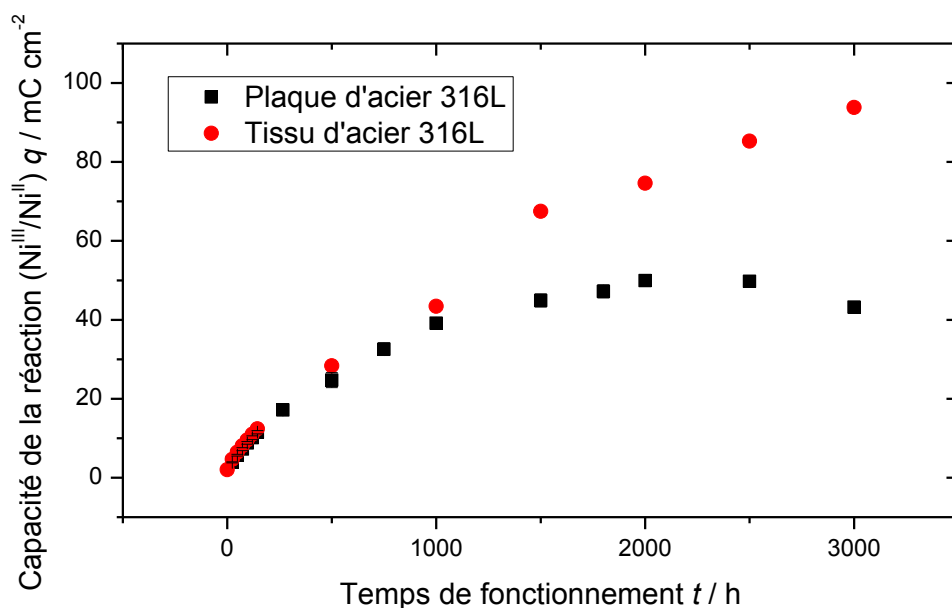


Figure III-24. Evolution de la capacité de la réaction électrochimique ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) au cours de l'essai de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] de l'acier 316L ; les valeurs mesurées pour le tissu d'acier 316L sont relatifs à l'électrode présentée dans le chapitre II ; $23^{\circ}\text{C} < T < 27^{\circ}\text{C}$; données statistiques, pour la plaque d'acier, dégressives au cours du temps, les électrodes ont été arrêtées progressivement après 250, 500, 750, 1 000, 1 800 et 3 000 heures de fonctionnement ; Aucune donnée statistique pour le tissu d'acier 316L.

L'évolution de la quantité de matière active à la surface de l'électrode, Figure III-24, semble afficher une franche diminution des phénomènes de corrosion de l'électrode avec le temps. L'accès de l'électrolyte à la partie en acier (de l'électrode) se restreindrait à cause de l'épaississement de la couche d'oxyde.

A ce titre, nous avons comparé les valeurs de capacité mesurées dans le cas du tissu d'acier 316L, testé dans la chapitre II. Les valeurs sont identiques jusqu'à 500 heures de fonctionnement mais elles divergent rapidement sur la suite du test de vieillissement. D'après les observations MEB réalisées sur

⁶ Les barres d'erreur sont trop faibles pour être visibles sur le graphique

le tissu après 3 000 heures de fonctionnement, la forme de l'électrode peut être incriminée : les failles s'avèrent être réparties suivant l'axe radial des fibres. Les contraintes angulaires ainsi imposées par la forme du substrat au film catalytique, croissent avec l'épaisseur du film et réduisent sa stabilité mécanique. La forme planaire offre donc une meilleure résistance à la corrosion.

De plus, afin de ne pas pénaliser la densité d'énergie massique de la batterie finale, il est important d'avoir le minimum de matière non réactive embarquée dans le système. L'utilisation d'une plaque d'acier 316L, plutôt que d'un tissu, semble préférable puisqu'il est possible d'atteindre de plus petite épaisseur d'électrode⁷. Un second argument est lié à la difficulté de fabrication des substrats qui sera irrémédiablement répercutée sur son prix d'achat.

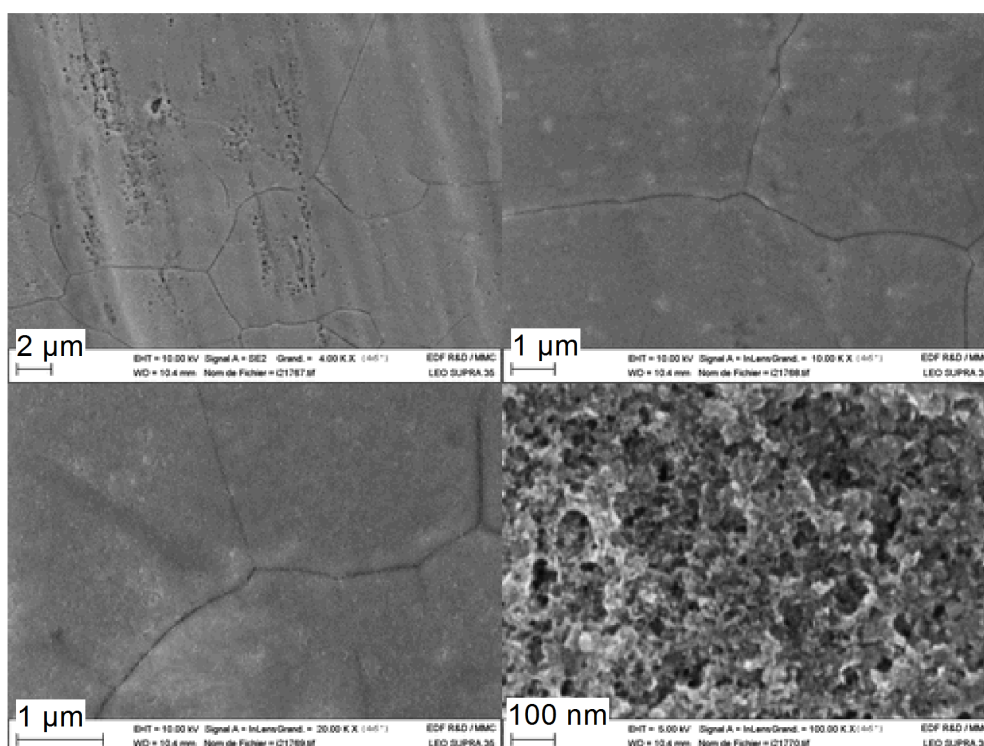


Figure III-25. Observations MEB de la surface de l'électrode d'acier 316L après 500 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

⁷ A titre indicatif, le tissu d'acier 316L utilisé dans le chapitre II est le plus fin proposé par le fabricant : les fibres d'acier ont un diamètre de 25 µm et sont espacées de 25 µm.

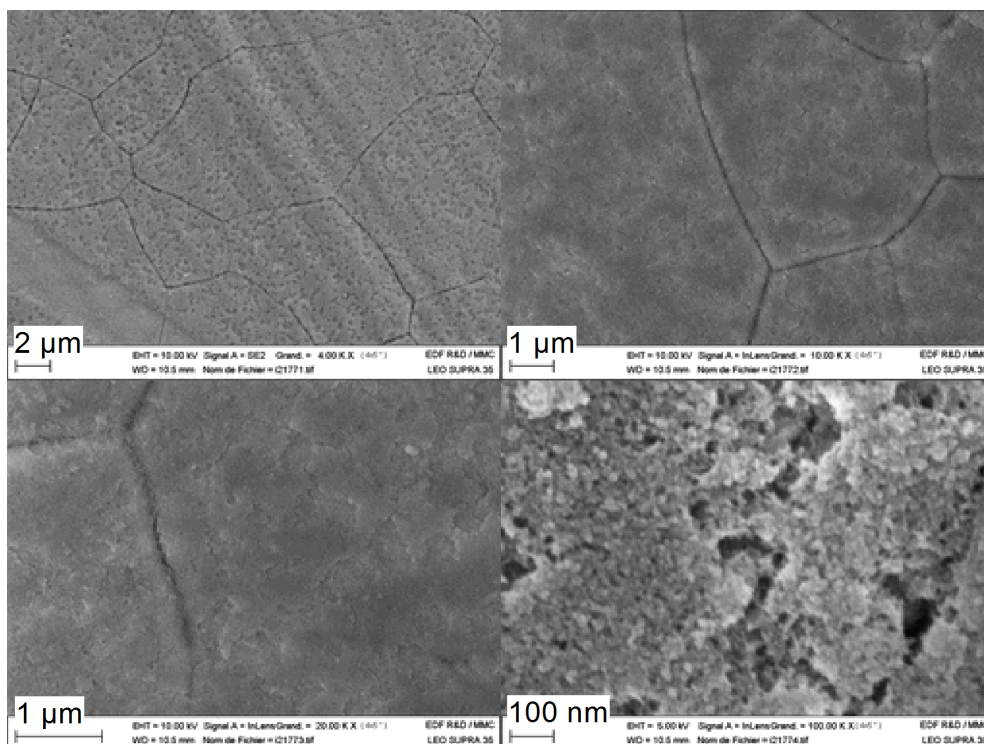


Figure III-26. Observations MEB de la surface de l'électrode d'acier 316L après 750 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

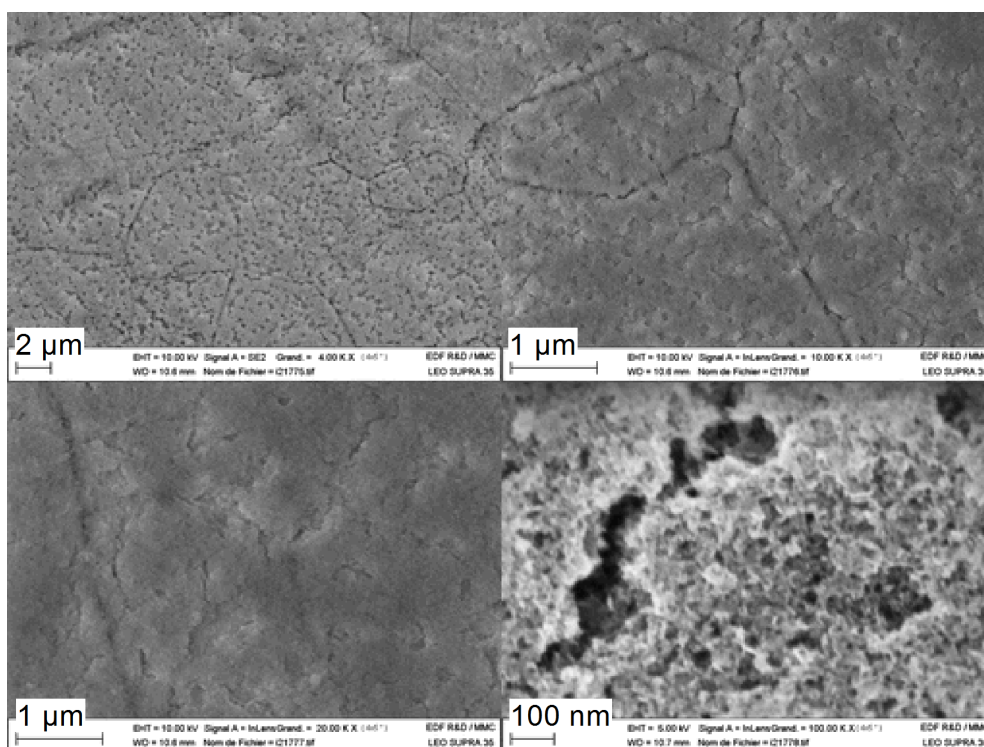


Figure III-27. Observations MEB de la surface de l'électrode d'acier 316L après 1 000 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

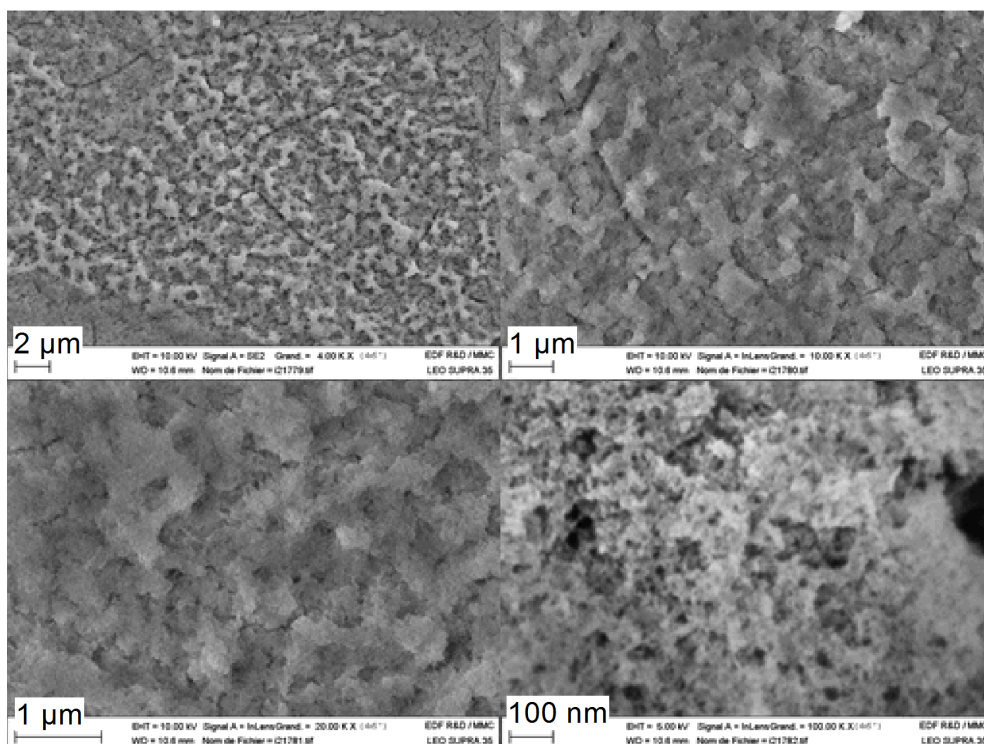


Figure III-28. Observations MEB de la surface de l'électrode d'acier 316L après 1 800 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

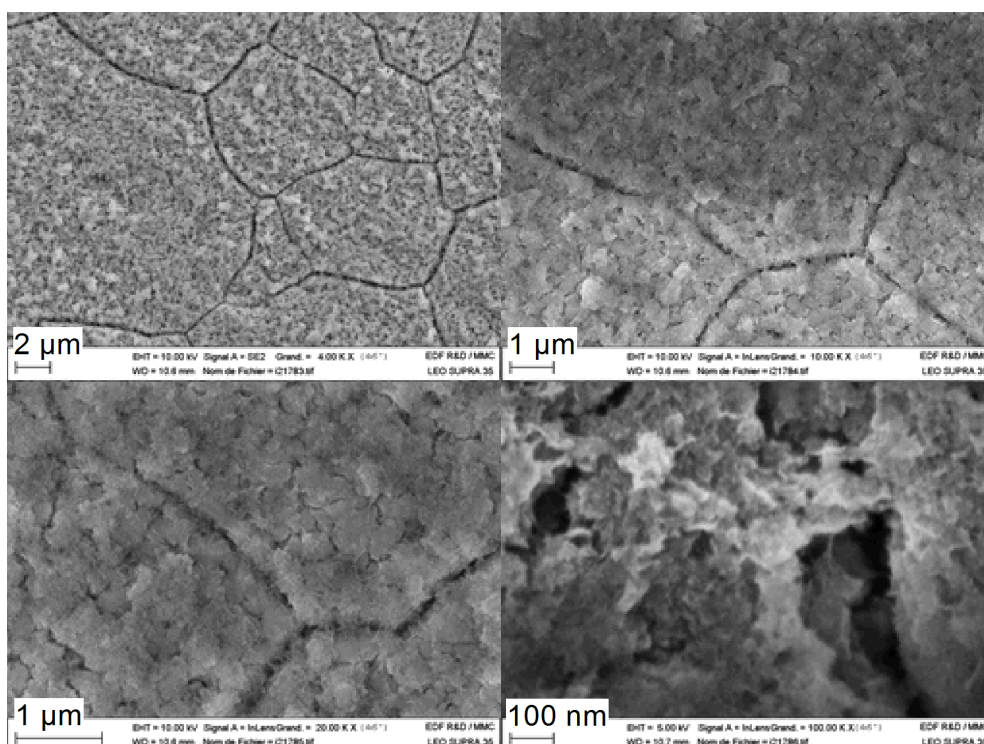


Figure III-29. Observations MEB de la surface de l'électrode d'acier 316L après 3 000 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M.

III.3.3. Corrosion de l'électrode d'acier 316L au cours de l'essai de vieillissement

Dans cette partie, nous allons quantifier les phénomènes de dissolution de l'électrode d'acier 316L afin de nous assurer de sa stabilité et de préciser une épaisseur optimale pour l'électrode.

En nous fondant sur le mécanisme de croissance du film catalytique et l'analyse de sa composition après 250 heures de fonctionnement, nous avons établi un modèle permettant de quantifier les phénomènes de corrosion de l'électrode.

Nous avons émis trois hypothèses : la composition du film reste constante après la fin de la période d'activation, *i.e.* 250 heures de fonctionnement ; l'intégralité du nickel dissous précipite à la surface de l'électrode ; les capacités de réaction ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) mesurées prennent en compte la contribution des oxydes de fer et de chrome⁸ puisqu'ils possèdent des transitions électrochimiques dans la gamme de potentiel du pic.

Les valeurs de capacité mesurées par intégration des courbes de voltampérométrie correspondent ainsi à 11,3% des cations dissous de l'électrode : il s'agit de ceux ayant précipité à la surface de l'électrode. Les produits de corrosion sont, quant à eux, composés de 80% de fer et de 20% de chrome.

Nous avons représenté sur la Figure III-30 l'évolution de l'épaisseur consommée de l'électrode d'acier 316L, par face, pour former le film. Ces résultats seront ensuite confrontés à des valeurs expérimentales. Nous aurions également pu représenter l'épaisseur du film formé mais comme rien ne nous suggère que le rapport entre l'épaisseur de la couche dense et celle de la couche poreuse soit conservé (Figure III-9), les valeurs auraient pu totalement diverger de la réalité sans qu'il ne nous soit possible de les vérifier.

⁸ Nous avons simplifié ce fait dans les parties précédentes afin d'alléger le texte. Les discussions de la partie III.2 n'en restent pas moins correctes puisqu'il s'agit d'appliquer une correction d'un facteur de 0,825 aux mesures de capacité. Cette valeur correspond à la teneur atomique de cations nickel dans la couche d'oxydes.

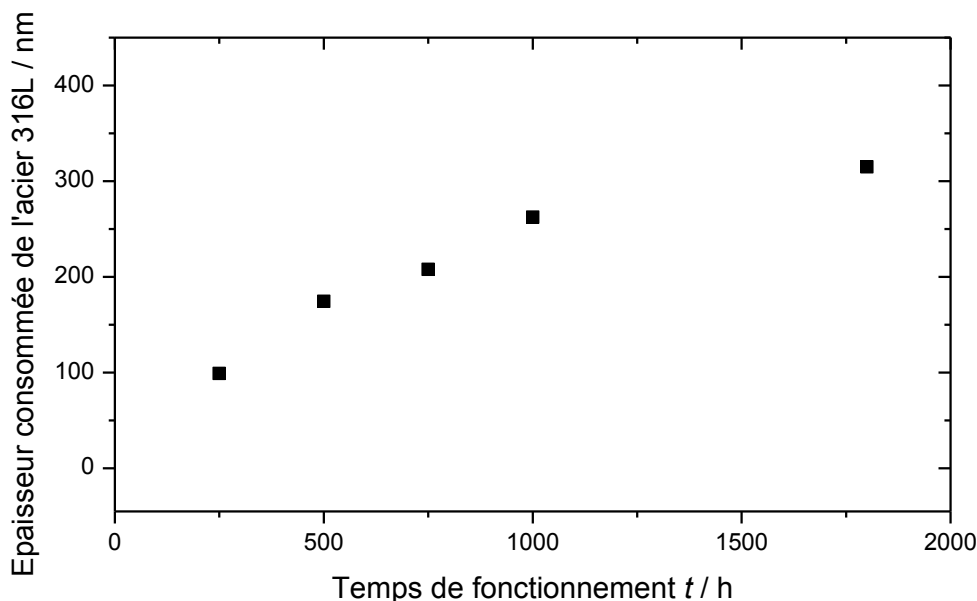


Figure III-30. Estimation de l'épaisseur consommée de l'acier 316L, par face, pour former le film catalytique.

Après 1 800 heures de fonctionnement, la dissolution de l'électrode n'est que de 315 nm par face. Les résultats obtenus grâce à ce modèle mettent en évidence un très faible impact des phénomènes de corrosion sur l'électrode et rendent compte de la bonne stabilité de l'acier 316L dans nos conditions expérimentales. Il est donc envisageable d'utiliser des épaisseurs d'électrodes extrêmement faibles. En tolérant une variation d'épaisseur approximative de 10%, une électrode d'acier d'épaisseur de 5 μm peut être utilisée.

Afin de valider ces estimations, nous avons réalisé une quantification des produits de corrosion de l'électrode d'acier, en dosant la matière redéposée sur les contre-électrodes de cuivre, par ICP-AES. Compte tenu de l'ensemble de la séquence expérimentale et de la précision de l'appareillage (10 ppb), la limite de détection de cette analyse est évaluée à 2 μg de matière dissoute. Hormis pour l'analyse réalisée après 1 800 heures de fonctionnement, il n'a pas été possible de détecter la présence de chrome et de nickel dans les produits de corrosion.

Sur la Figure III-31, nous avons tracé la masse de fer (dissous) analysée par ICP-AES en fonction de l'estimation de cette même masse donnée par le précédent modèle.

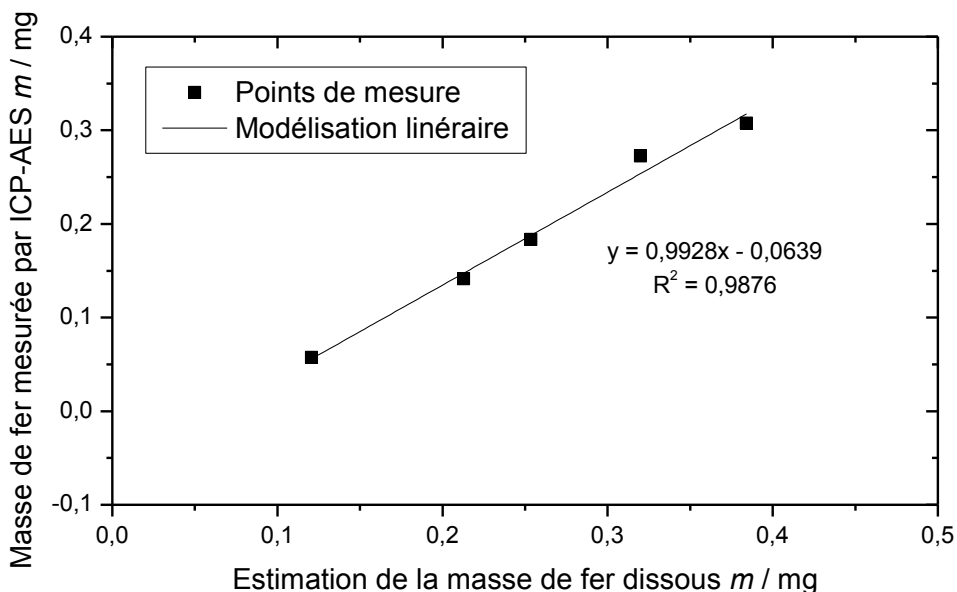


Figure III-31. Comparaison de la masse de fer dissous (produit de corrosion de l'électrode d'acier 316L) dont les valeurs ont été obtenues par estimation et par quantification des dépôts cathodiques sur les contre-électrodes de cuivre.

Les estimations de la masse de fer dissous, calculées par le modèle établi, coïncident bien avec les résultats de l'analyse (coefficient de corrélation et pente proche de l'unité) à une constante négative près. Cette valeur, fixe, révèle l'existence d'une perte de matière non évolutive dans le temps et pourrait résulter de la présence de fer dissous mais restés en solution⁹. Elle correspond approximativement à une concentration de $20 \mu\text{mol dm}^{-3}$ et n'est pas en désaccord avec l'étude d'Ishikawa et al. [53] dans laquelle la concentration de saturation des ions Fe^{III} a été mesurée à $80 \mu\text{mol dm}^{-3}$ en milieu LiOH saturé à 30°C . Néanmoins, le remplacement de l'électrolyte après 1 000 heures de fonctionnement invalide ce postulat puisque le point de mesure à 1 800 heures se situe bien sur la modélisation linéaire. Par conséquent, il nous semble plus plausible que cette perte ait été engendrée lors des étapes de rinçage des électrodes de cuivre.

Même si cette constante s'avère importante, comparativement aux masses mesurées, elle n'en reste pas moins très faible : $64 \mu\text{g}$, et aurait difficilement pu être évitée. Malgré tout, la bonne correspondance modèle / analyse nous permet de valider le modèle de calcul utilisé pour estimer la consommation de l'acier 316L par les phénomènes de dissolution.

⁹ Le dosage des espèces en solution n'a pas pu être effectué en raison de la forte concentration des solutions (cations Li^+). Des dissolutions trop importantes auraient dû être réalisées et auraient pénalisé la limite de détection des produits de corrosion restés en solution. Cette résolution a été estimée à $0,7 \text{ mg}$.

Bien que le chrome aurait dû représenter 20% des produits de corrosion de l'électrode, nous n'avons pu le doser qu'après 1 800 heures de fonctionnement, et à hauteur de 1,4% du total. Ce résultat n'est pas réellement surprenant puisque les composés à base de chrome sont très solubles en milieu alcalin.

Après ce même temps de fonctionnement, le nickel ne représente, quant à lui, que 0,6% du produit de corrosion total. Ceci nous permet d'affirmer l'hypothèse initiale de sa totale précipitation à la surface de l'électrode.

III.3.4. Conclusion

Nous avons justifié : le fait qu'un palier limite proche de 20 mA cm^{-2} soit atteint après 250 heures de fonctionnement ; et que les espèces de fer et de chrome présentes dans le film catalytique provenaient bien de la dissolution de l'électrode elle-même. Ainsi, quelle que soit la nature de la contre-électrode utilisée, des effets de synergie par *hypo-hyper d interbonding effect* peuvent être générés dans le film catalytique. Les différences de performance observées entre une électrode d'acier activée et une électrode de nickel activée peuvent être également justifiées par l'origine des espèces de chrome et fer présentes dans les films catalytiques.

Même si des problèmes expérimentaux ont été dommageables pour caractériser parfaitement le système sur 3 000 heures, l'étude a néanmoins révélé que le film d'oxydes était parfaitement adhérent à l'acier 316L sous jacent. Il serait donc probablement apte à résister à un dégagement plus puissant que celui auquel il a été soumis dans notre étude.

Nous avons confirmé par l'intermédiaire d'un modèle de calcul, corrélé à des mesures des produits de corrosion de l'électrode, que les phénomènes de dissolution de l'électrode d'acier 316L sont très faibles : consommation de 315 nm par face après 1 800 heures de fonctionnement. De plus, ils tendent à diminuer au cours du temps puisque l'épaississement du film catalytique limite de plus en plus les zones de contact acier|électrolyte.

Nous avons également précisé le mécanisme de croissance du film catalytique en montrant que la quasi-intégralité du nickel dissous précipite à la surface de l'électrode.

L'acier 316L peut donc être utilisé directement dans la batterie *lithium-air aqueux* sans traitement préalable. Le film catalytique se formera progressivement lors des opérations de charge de la batterie. Il atteindra un état d'équilibre imposé par les caractéristiques de cette opération.

Il est, en outre, préférable d'utiliser un substrat planaire plutôt qu'un tissu. Un substrat planaire offre une meilleure résistance aux phénomènes de corrosion, mais est aussi plus facile à produire et donc moins onéreux.

Bien que le film catalytique à la surface de l'acier 316L puisse se former *in situ* dans la batterie, au cours des opérations de charge, il serait bon d'étudier également la faisabilité d'une activation *ex situ* et accélérée. Elle permettrait d'offrir une plus grande latitude quant à l'intégration de l'électrode d'acier 316L en tant qu'électrode de dégagement d'oxygène dans les systèmes *lithium-air aqueux*. C'est l'objectif poursuivi dans la section suivante.

III.4. Elaboration d'une procédure d'activation *ex situ* des électrodes d'acier 316L

Dans cette partie, nous allons aborder la faisabilité d'une activation accélérée *ex situ* de l'acier 316L dans un milieu LiOH 5 M.

III.4.1. Etablissement d'une procédure

Afin d'élaborer une procédure d'activation accélérée des électrodes, *i.e.* d'atteindre les performances catalytiques optimales de l'électrode, nous allons nous servir de l'hypothèse de l'induction de propriétés de semi-conductivité lors du fonctionnement continu. Si cette hypothèse n'est pas correcte, l'élaboration d'une procédure d'activation accélérée ne sera pas possible en la bornant aux paramètres expérimentaux utilisés précédemment dans l'étude puisque la corrosion de l'électrode aurait été plus équi-répartie dans le temps.

L'objectif premier de cette partie est d'obtenir rapidement la performance mesurée après 250 heures de vieillissement en fonctionnement continu. De fait, même si le film formé *ex situ* évolue, les performances de l'électrode resteront constantes. Le second point est la validation du mécanisme de protection de l'électrode, présenté dans la partie III.2.3, qui fait intervenir les propriétés de semi-conductivité du film.

Sur ces considérations, nous avons soumis une électrode d'acier 316L à un traitement spécifique. Nous avons consécutivement appliqué deux fois, une polarisation constante de 0,6 V *vs.* [Hg/HgO - 1 M KOH] durant 10 minutes suivie d'une polarisation constante à 0 V *vs.* [Hg/HgO - 1 M KOH] durant 5 minutes. Nous avons ensuite réalisé deux cycles de voltampérométrie cyclique de 0 à 1 V *vs.* [Hg/HgO - 1 M KOH] à une vitesse de 5 mV s⁻¹. L'ensemble de cette séquence a été exécuté douze fois, et la durée totale du protocole est de huit heures et 40 minutes.

Dans cette séquence, nous avons ainsi réalisé des pics d'oxydation pour favoriser la dissolution de l'électrode. Les phases de réduction à 0 V *vs.* [Hg/HgO - 1 M KOH] ont servi à réduire les espèces de surface pour rendre de nouveau possible la dissolution de l'électrode. Les cycles de voltampérométrie nous ont permis de suivre l'évolution de l'état de l'électrode durant le procédé.

III.4.2. Etude de la stabilité du film catalytique formé

Deux électrodes activées *ex situ*, ont été testées sur 350 et 600 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V *vs.* [Hg/HgO - 1 M KOH] selon la séquence décrite dans la partie II.3.1. Des données statistiques sont présentées jusqu'à un temps de 350 heures de fonctionnement ; au-delà les résultats ne concernent qu'une seule électrode.

Les données statistiques montrent une bonne reproductibilité de la performance des électrodes, Figure III-32, et de l'évolution de la quantité de sites actifs à leur surface, Figure III-33, sur 350 heures de fonctionnement. La procédure d'activation accélérée est donc bien reproductible.

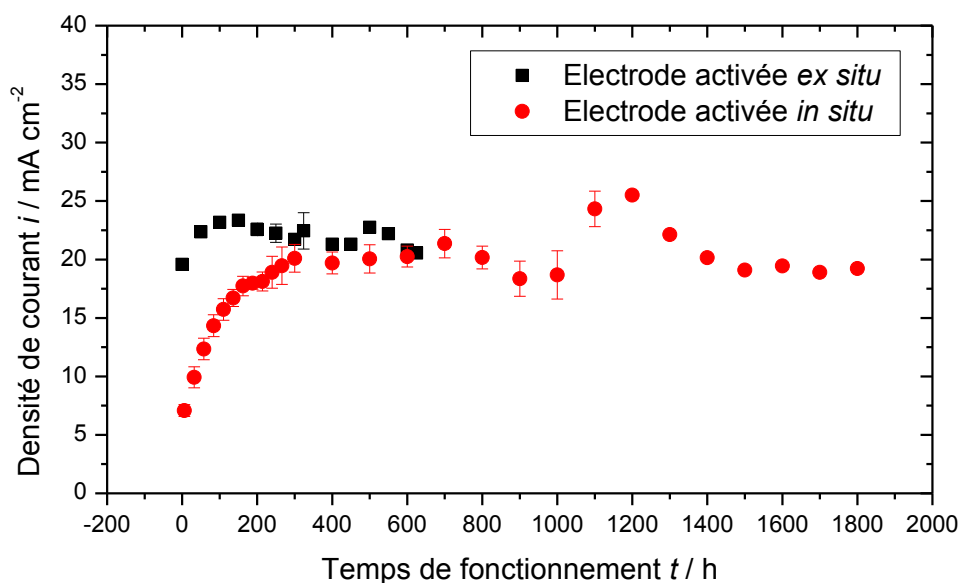


Figure III-32. Etude de la stabilité des électrodes d'acier 316L activées *ex situ* lors d'un dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu LiOH 5 M ; $T = 24^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; chute ohmique non compensée ; données statistiques obtenues pour les temps de fonctionnement inférieurs à 350 heures ; les données correspondant à une activation *in situ* sont celles présentées sur la Figure III-23.

Nous notons une légère augmentation de la densité de courant mesurée ($\approx 3 \text{ mA cm}^{-2}$) au cours des 50 premières heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène. Cette observation est probablement liée au fait que l'épaisseur du film catalytique n'est pas exactement à sa valeur optimale. La quantité de sites actifs ($\approx 8 \text{ mC cm}^{-2}$) au début de l'essai est plus faible que celle mesurée sur une électrode activée *in situ* après 250 heures de fonctionnement.

Toutefois, nous pouvons estimer que la densité de courant est globalement constante sur l'intégralité de l'essai, et correspond au palier de courant que nous avons déterminé lors du vieillissement *in situ*.

Le suivi de l'évolution de la quantité de matière active, à la surface des électrodes (Figure III-33), semble indiquer que l'activation *ex situ* forme des couches offrant une meilleure protection contre la corrosion. Les observations MEB, Figure III-34, montrent que la couche formée *ex situ*, à la surface de l'électrode, apparaît plus compacte, ce qui pourrait expliquer cette meilleure résistance.

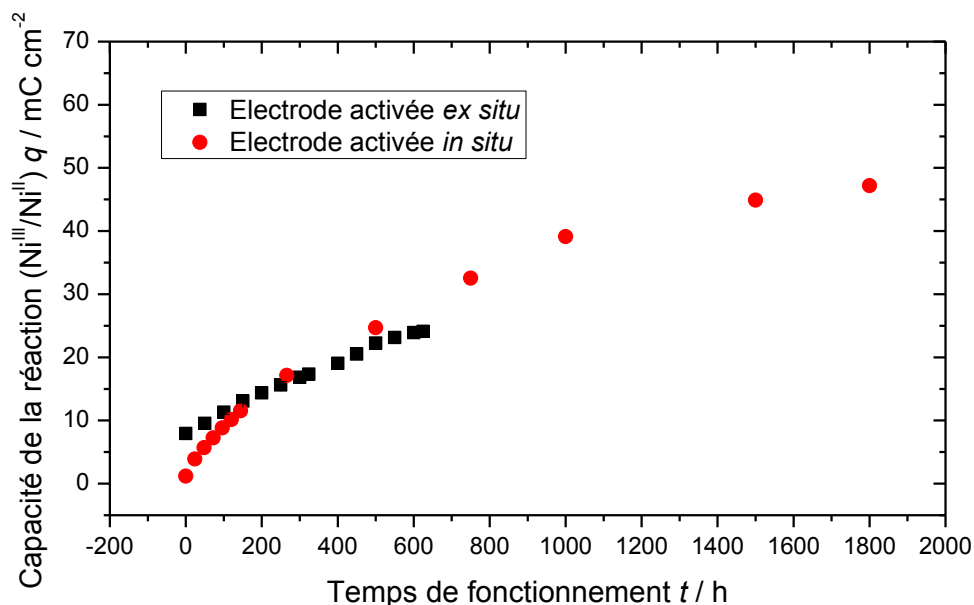


Figure III-33. Evolution de la capacité de la réaction électrochimique ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) au cours de l'étude de la stabilité des électrodes d'acier 316L activées *ex situ* et *in situ*, en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] de l'acier 316L ; $T = 24^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; données statistiques obtenues pour les temps de fonctionnement inférieurs à 350 heures.

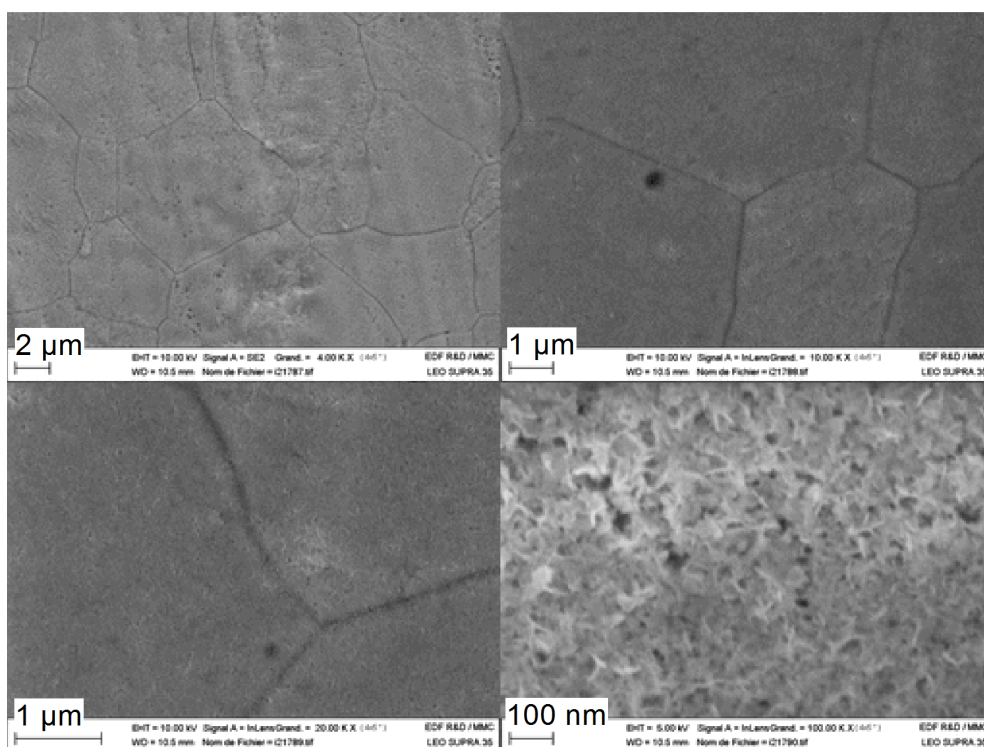


Figure III-34. Observation d'une électrode d'acier 316L après activation par le procédé d'activation accélérée dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans la partie III.4.1.

III.4.3. Conclusion

Nous avons réussi à démontrer la faisabilité d'un procédé d'activation *ex situ* des électrodes d'acier 316L. Ce procédé, étant borné dans les conditions expérimentales des essais de vieillissement, met en avant, par la même occasion, l'absence de corrosion durant les phases de dégagement continu et confirme bien le mécanisme de protection de l'électrode.

Il ne s'agissait pas dans cette partie d'élaborer une procédure optimisée en vue d'une application industrielle directe. Le temps imparti pour ce travail ne nous l'a pas permis ; néanmoins, nous pouvons évoquer certaines pistes. Il serait préférable de modifier les contrôles en potentiel par des contrôles en courant et de s'affranchir des cycles de voltampérométrie cyclique. De plus, dans un souci d'optimisation énergétique du procédé, il pourrait être envisageable de remplacer la période de réduction par une période d'abandon, et de réduire la durée des polarisations anodiques. En revanche, il nous semble préférable de conserver une solution électrolytique proche de l'application finale. Les résultats, présentés dans l'annexe 2, montrent que les propriétés du film catalytique formé *ex situ* dans un milieu KOH 5 M, diffèrent (composition et texture) de celui formé en milieu LiOH à une même concentration. La performance offerte initialement par le film est importante mais évolue progressivement vers la valeur de 20 mA cm^{-2} . Ce constat se justifie par la formation d'un film dont l'état d'équilibre, ou de pseudo-équilibre, n'est pas celui de l'application.

Dans la suite de l'étude, nous allons nous servir de cette séquence d'activation pour étudier les propriétés des films catalytiques en régime quasi-stationnaire. Nous avons ajouté à la séquence d'activation, deux jours de vieillissement en dégagement continu d'oxygène (étape nécessaire à l'obtention de la performance maximale de l'électrode) puis cinq jours de relaxation de l'électrode sous air ambiant. Nous avons ainsi pu obtenir des états de surface bien contrôlés. Ce choix a, en outre, été motivé d'un point de vue expérimental puisqu'il simplifiait l'élaboration de la couche catalytique à la surface d'une EDT d'acier 316L.

III.5. Performance catalytique en état stationnaire

III.5.1. Résultats des caractérisations

Dans cette partie, nous avons caractérisé la performance électrocatalytique des électrodes activées *ex situ* en régime quasi-stationnaire, Figure III-35. L'étude a été réalisée dans un milieu LiOH 5 M, système électrolytique de la batterie ; dans un milieu KOH 1 M afin de comparer la performance de

notre électrode, vis-à-vis de l'OER, avec d'autres catalyseurs présentés dans la littérature ; et dans un milieu KOH 5 M afin d'étudier l'influence du milieu électrolytique sur les propriétés de catalyse de l'électrode.

Comme les films catalytiques ont été élaborés en milieu LiOH 5 M, les performances mesurées sont caractéristiques du film catalytique qui sera utilisé dans la batterie *lithium-air aqueux*. Elles ne seront également pas représentatives des performances des films catalytiques qui auraient pu se former lors de vieillissements en milieux KOH. En effet, les états d'équilibre des électrodes dépendent des conditions opératoires et en particulier de l'électrolyte, *cf.* annexe 2.

Les essais ont été réalisés sur une électrode tournante d'une surface géométrique de $0,19 \text{ cm}^2$. La variation de la vitesse de rotation n'a révélé aucun effet sur les mesures de densité de courant dans la gamme $0 - 1 \text{ A cm}^{-2}$: les bulles d'oxygène produites par la réaction ne diminuent donc pas la surface de l'électrode.

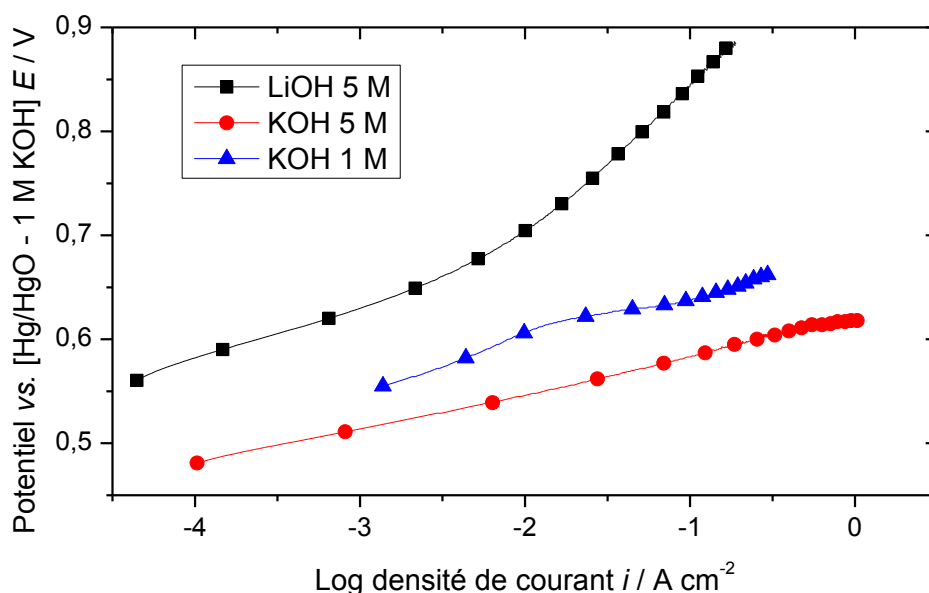


Figure III-35. Performance électrocatalytique de l'électrode d'acier 316L activée *ex situ* ; $T = 25^\circ\text{C}$; $v_b = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $S_{\text{géo}} = 0,19 \text{ cm}^2$; la chute ohmique a été compensée.

Nous avons récapitulé les paramètres cinétiques de l'électrode dans les différents milieux, Tableau III-4. Les valeurs de pente de Tafel ne seront étudiées que dans la partie III.5.2.

Tableau III-4. Récapitulatif des paramètres cinétiques de l'électrode en acier 316L activée *ex situ*.

Electrolyte	Pente de Tafel b / mV dec ⁻¹	Potentiel d'électrode E / mV vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]	
		à 10 mA cm ⁻²	à 100 mA cm ⁻²
5 M LiOH	48 / 150	705	845
5 M KOH	35	545	585
1 M KOH	42	600	630

En milieu KOH 1 M, avec un potentiel de 630 mV vs. [Hg/HgO - 1 M KOH], à une densité de courant de 100 mA cm⁻², le film catalytique exhibe une performance électrocatalytique correcte vis-à-vis de l'OER, comparativement à d'autres catalyseurs présentés dans la littérature, Tableau III-5.

Nous pouvons remarquer que le catalyseur le plus performant surpasse l'acier 316L activé de 100 mV en surtension. A ce titre, nous devons insister sur la différence du procédé de fabrication : dans notre étude, nous avons favorisé le facteur *stabilité* de l'électrode. Nous avons ainsi commencé par établir les caractéristiques d'un composé stable dans les conditions opératoires, afin d'en déduire une procédure de fabrication. Nous n'avons pas cherché à produire initialement un film catalytique dont les performances, vis-à-vis de l'OER, seraient maximales. Par ailleurs, aucun des autres catalyseurs présentés dans le Tableau III-5 ne se révèle être beaucoup plus performant que l'acier 316L activé.

En outre, la performance électrocatalytique des électrodes à base de Co₃O₄, développées dans le chapitre II, étant équivalente à celle de l'acier 316L en milieu LiOH 5 M, cette comparaison confirme que la méthode par *électrodéposition* est efficace pour la fabrication d'électrodes catalysant l'OER.

Les potentiels mesurés dans le cas de l'électrolyte KOH 5 M, sont inférieurs de 55 mV à ceux mesurés dans le même électrolyte, à concentration molaire. Cette différence est assez bien expliquée par la différence de pH [54] des solutions.

En revanche, des différences de performance bien plus importantes ont été constatées entre la mesure réalisée en milieu LiOH 5 M et celle réalisée en milieu KOH 5 M. Elles sont respectivement de 160 mV et 260 mV, à faible et à forte densité de courant ; elles ne peuvent être expliquées par le seul effet du pH qui aurait conduit à des différences de l'ordre de 50 mV.

Ces fortes surtensions de l'OER, en milieu LiOH, vont ainsi pénaliser l'efficacité électrique de la cellule. De plus, ce phénomène s'intensifiant avec l'augmentation de la densité de courant, il rend également la charge rapide du système plus consommatrice en énergie. Cet effet est problématique

pour la technologie *lithium-air aqueux* et il est donc impératif de le comprendre afin de définir une orientation permettant de réduire son impact, voire de l'annihiler.

Tableau III-5. Comparaison de la performance de l'électrode d'acier 316L activée avec celle de quelques catalyseurs de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu 1 M KOH.

Catalyseur	$E / \text{mV vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$ à $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$	Référence
Electrode d'acier 316L activée	630	Tableau III-4
$\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$	650 – 690	[49]
FeMoO_4	610	[50]
$\text{NiFe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$	690	[48]
$\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_4$	623	[55]
Co_3O_4 obtenu par décomposition thermique	700	[56]
Co_3O_4 dopé par La via l'utilisation de micro-ondes	530	[57]
$\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$	615 – 698	[58]
Co_3O_4 dopé par Li via une procédure sol-gel	760	[59]
Oxydes mixtes de Co et Ni	610	[60]
ZnCo_2O_4	600	[61]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	690	[62]
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	900	[63]

III.5.2. Description des mécanismes réactionnels et interprétation des pentes de Tafel

D'après la littérature, il ne semble pas y avoir d'accord sur le mécanisme réactionnel de l'OER dans le cas des oxydes de nickel. Les incompréhensions sont en partie liées à la difficulté de caractérisation des changements d'état des oxydes de nickel lors du dégagement d'oxygène [64].

Dans le cas des mesures en milieu KOH (1 M et 5 M), nous avons pu établir, sur huit points de mesure (entre 550 et 630 mV *vs.* [Hg/HgO - 1 M KOH]), que l'ordre de la réaction est approximativement de 1 par rapport aux ions OH⁻. Bien qu'il ait été préférable de le définir avec d'autres concentrations d'électrolyte, cette valeur semble cohérente avec l'étude de Lyons et al. [25]. Les mécanismes proposés par Bockris et Krasil'shchikov, présentés dans le chapitre II, ne sont pas applicables dans ce cas puisque les cinétiques de réaction sont d'ordre 2 par rapport aux ions OH⁻, à faible surtension d'électrode [65].

Des pentes de Tafel *b* de 42 mV dec⁻¹ et de 35 mV dec⁻¹ ont été respectivement mesurées, pour un électrolyte de KOH à une concentration de 1 M et de 5 M. Ces valeurs sont également similaires à celle fournie par Lyons et al. [25].

Finalement, les paramètres cinétiques obtenus semblent concorder avec le mécanisme proposé par Yeager et al.¹⁰, et présenté dans l'étude de Lyons [25]. Dans ce mécanisme (réactions III-3 à III-5), S représente le site actif de la réaction :



Ce mécanisme montre que l'OER débute par une étape d'adsorption d'un ion OH⁻ sur les sites libres de l'électrode, essentiellement constitués de NiOOH dans notre cas. Puisque le degré d'oxydation de l'espèce formée est identique à celui du site actif, le cation métallique est probablement l'espèce ayant subi une transition électrochimique, *i.e.* Ni^{III}/Ni^{IV} dans notre cas.

La seconde étape du processus est l'oxydation directe de l'espèce intermédiaire formée par la réaction (1) et pourrait coïncider avec une oxydation d'un atome d'oxygène. Il s'agit de l'étape cinétiquement déterminante, pour de faibles surtensions d'électrode, et conduit à la détermination d'une pente de Tafel *b* de 40 mV dec⁻¹. L'étape finale du mécanisme, rapide, met en jeu deux espèces intermédiaires formées qui retournent à leur état initial en libérant un atome d'oxygène.

Ces étapes rendent bien compte des critères de sélection, établis par Tseung et al. [66] et Trassati et al. [67], des oxydes métalliques adaptés à la catalyse de l'OER : ils doivent posséder une transition électrochimique proche du potentiel théorique de la réaction de dégagement d'oxygène. Cependant, si ce potentiel est trop bas, l'étape d'adsorption pourrait être remplacée par la formation d'un nouvel oxyde stable ou la dissolution du site actif, et par conséquent, l'OER ne sera pas catalysée.

¹⁰ Le proceeding référencé dans l'article de Lyons et al. est introuvable.

L'étude de la littérature montre qu'il est possible, pour certains catalyseurs à base d'oxydes métalliques, de mesurer des pentes de Tafel de l'ordre de 120 mV dec^{-1} pour de fortes surtensions d'électrode. Cette valeur reflète une modification de l'étape cinétiquement déterminante : le processus d'adsorption devient alors limitant à cause de l'augmentation de la cinétique de l'étape (2).

Dans le cas de l'électrolyte de LiOH 5 M, les pentes de Tafel mesurées sont plus importantes : 48 mV dec^{-1} pour de faibles surtensions d'électrode et 150 mV dec^{-1} pour de fortes surtensions d'électrode. Elles pourraient indiquer un changement dans le mécanisme de réaction, tel que l'apparition d'une réaction parasite et de problèmes d'adsorption.

III.5.3. Impact des ions lithium

III.5.3.1. Cas du film catalytique formé à la surface de l'acier 316L

L'étude de la littérature sur ce sujet nous a appris que l'hydroxyde de lithium est couramment utilisé dans les batteries nickel alcalines en tant qu'additif [68]. L'un de ses effets bénéfiques et recherché, même à faible concentration [69], est d'accroître les surtensions de dégagement d'oxygène, ce qui concorde avec nos observations. Dans le cas des batteries nickel, l'intérêt de cet ajout est d'améliorer le rendement de charge/décharge et la cyclabilité des électrodes de nickel. Cependant, aucune explication de cet effet, fondée sur considérations mécanistiques, n'a pu être trouvée.

Tout au long des expérimentations réalisées en milieu LiOH 5 M et quelle que soit la méthode d'activation (*in situ* ou *ex situ*), de fortes disparités ont été observées, entre les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage $v_b = 5 \text{ mV s}^{-1}$ et les résultats obtenus en mode potentiostatique, $E = 0,78 \text{ V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$, Figure III-36. Afin d'identifier un possible impact des ions lithium sur ces résultats, le même essai a été réalisé, en milieu KOH 5 M, sur une électrode préalablement activée *ex situ* en milieu LiOH, Figure III-37. Il est à noter que la différence, entre les potentiels appliqués en mode potentiostatique suivant l'électrolyte utilisé, est liée à l'impossibilité de correction de la chute ohmique en amont de l'expérience.

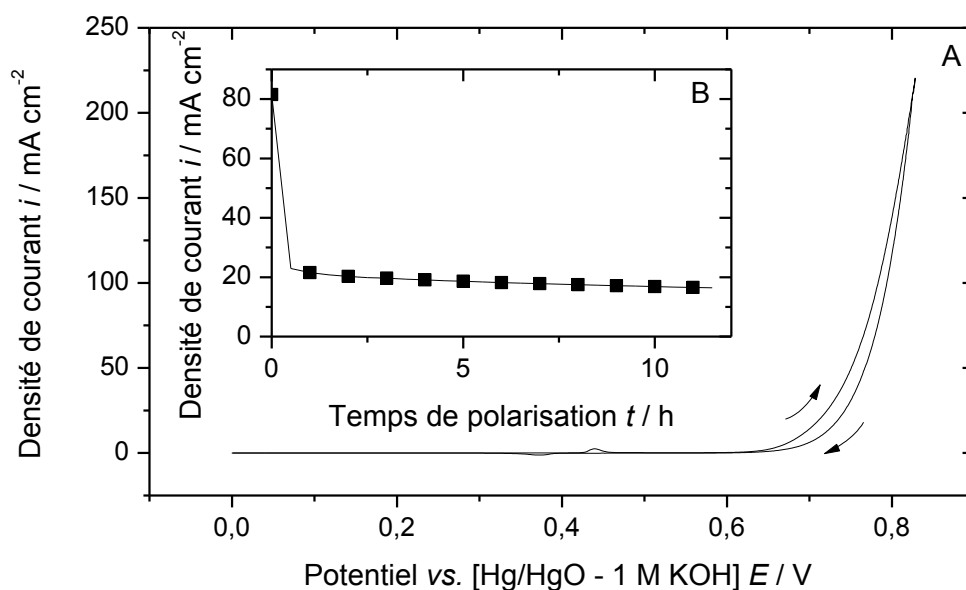


Figure III-36. Comparaison des figures de voltampérométrie cyclique (A) et de chronoampérométrie (B) obtenues pour une électrode d'acier 316L activée ; milieu LiOH 5 M ; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; la mesure a été réalisée à une vitesse de 5 mV s^{-1} pour l'expérience de voltampérométrie cyclique, et à un potentiel constant de 0,78 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] pour l'expérience de chronoampérométrie ; chute ohmique compensée.

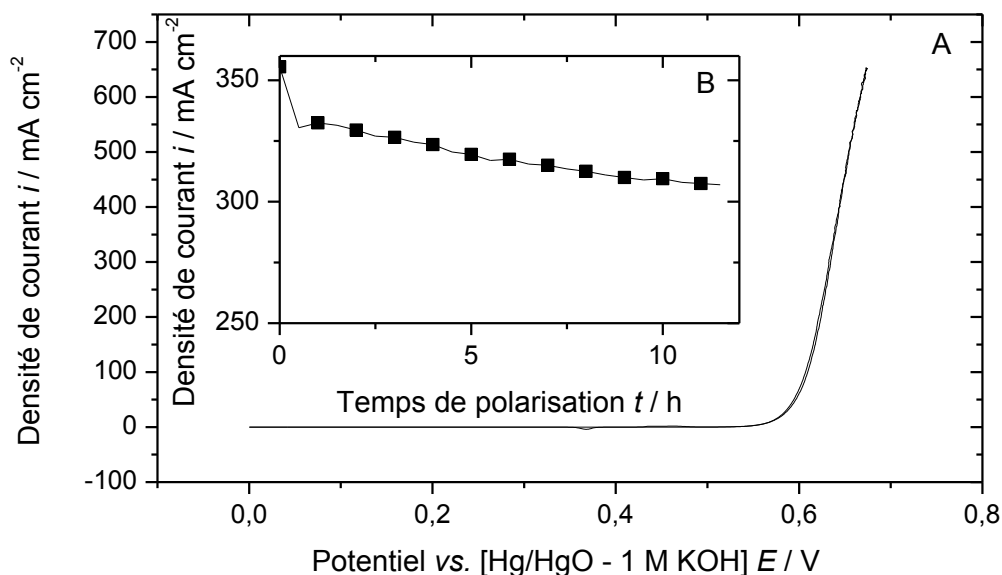


Figure III-37. Comparaison des figures de voltampérométrie cyclique (A) et de chronoampérométrie (B) obtenues pour une électrode d'acier 316L activée ; milieu KOH 5 M ; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; la mesure a été réalisée à une vitesse de 5 mV s^{-1} pour l'expérience de voltampérométrie cyclique, et à un potentiel constant de 0,64 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] pour l'expérience de chronoampérométrie ; chute ohmique compensée.

A l'instar des mesures présentées Figure III-35, toutes les caractérisations révèlent de fortes différences de performance catalytique suivant l'électrolyte. Un effet d'hystérésis, sur la figure de voltampérométrie, est également repéré dans la zone de dégagement d'oxygène lors de l'utilisation de LiOH¹¹. Il pourrait témoigner de la diminution de la surface réactive de l'électrode, soit par une réaction parasite, soit par la présence de bulle à sa surface, ou bien une diminution de l'activité des sites actifs.

Nous observons aussi une décroissance initiale et rapide de la densité de courant au cours de l'expérience de chronoampérométrie, dans le cas de LiOH. Bien qu'une décroissance de la densité de courant soit également observable en milieu KOH, il semble peu probable que les phénomènes physico-chimiques soient identiques, étant donné leur différence d'intensité et d'action dans le temps.

Dans le cas de KOH, un phénomène de désactivation des sites actifs est envisageable. Lu et al. [70] ont en effet démontré que les oxydes de nickel, à l'état d'oxydation 3, sont progressivement transformés en oxydes de nickel, à l'état d'oxydation 4, lorsqu'ils sont polarisés dans la zone de dégagement d'oxygène, en milieu alcalin. Ces oxydes de Ni^{IV}, étant à leur état d'oxydation maximal, ne sont plus actifs dans le processus d'OER puisqu'ils ne permettent plus l'adsorption d'ions hydroxyles à leur surface. Leur apparition progressive dans le film catalytique peut expliquer la chute observée dans le cas d'un électrolyte de KOH. De surcroît, cette explication corrobore l'importance de la transition électrochimique (par exemple Ni^{III}/Ni^{IV}) subie par les cations métalliques dans les mécanismes de catalyse de l'OER.

En milieu LiOH, compte tenu du diagramme de Pourbaix des oxydes de nickel [3], l'utilisation d'un potentiel d'électrode plus important pourrait rendre compte de la brutale diminution de la densité de courant par une plus grande stabilité des espèces de Ni^{IV}. Une telle hypothèse pourrait justifier la rupture de la pente de Tafel (Figure III-35) et de sa valeur à forte surtension d'électrode (150 mV). Cependant, elle a été écartée puisqu'elle ne rend pas compte de la forte énergie d'activation de l'OER à faible densité de courant. Seule la présence d'ions Li⁺ dans l'électrolyte peut justifier ce phénomène.

Comme nous l'avons précisé dans la partie III.2.1, et mis en évidence par des mesures XPS, Figure III-38, les cations alcalins s'insèrent dans les oxydes de nickel en polarisation anodique. Ils seraient donc en mesure d'interagir avec eux et d'avoir une influence sur les mécanismes réactionnels.

¹¹ Il ne s'agit pas d'un effet d'échelle dans le cas de l'utilisation de KOH.

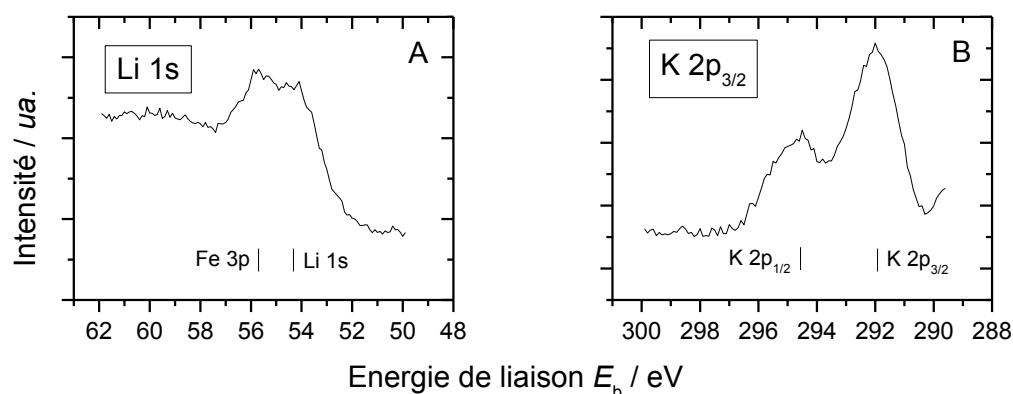


Figure III-38. Vérification par mesures XPS de la présence de cations alcalins dans le film catalytique d'oxydes formé à la surface de l'acier 316L ; la figure A montre les résultats obtenus dans le cas d'un fonctionnement en milieu LiOH 5 M ; la figure B montre les résultats obtenus dans le cas d'un fonctionnement en milieu KOH 5 M ; source Mg K α 1253 eV ; pic référence du carbone fixé à 284,6 eV.

Nous nous sommes ainsi intéressés aux propriétés intrinsèques des cations alcalins utilisés : Li^+ et K^+ . La faible taille (≈ 70 pm) du cation Li^+ lui confère un fort effet polarisant dû à une grande densité de charge à sa surface [71, 72]. En solution aqueuse, ce cation est capable de casser des liaisons hydrogène et de restructurer les molécules d'eau autour de lui. Il est couramment qualifié d'*ion structurant* (*structure-making ion*). En comparaison, le cation K^+ a un bien plus faible effet polarisant, causé par une taille ionique plus importante (≈ 140 pm). Bien qu'il soit, à l'instar du cation Li^+ , capable de casser les liaisons hydrogène, il ne peut pas restructurer les molécules d'eau autour de lui. Il est ainsi appelé *ion déstructurant* (*structure-breaking ion*). Ce fort effet polarisant des ions Li^+ explique pourquoi les sels de lithium sont, en général, moins solubles que les sels de potassium (c'est par exemple vérifié pour les carbonates) ainsi que les différences de pH des solutions.

Après avoir mis en évidence ces propriétés des cations alcalins, nous avons orienté notre étude bibliographique vers les composés à base de lithium et de nickel. Nous avons constaté la faisabilité de fabrication de LiNiO_2 par polarisation anodique d'une électrode de nickel en solution chaude de LiOH 4 M [73-76]. Bien qu'encore incertain, le mécanisme de formation de LiNiO_2 évoqué dans ces études est ; soit un processus de dissolution anodique, via formation de NiO_2^- , suivi d'une précipitation au contact des ions Li^+ [76, 77], soit un échange cationique en NiOOH et Li^+ [73, 76].

Une autre étude a été réalisée par Maruta et al. [78] en utilisant une méthode dite « d'oxydation directe » du Ni(OH)_2 en milieu 4 M LiOH via l'emploi d'un sel oxydant de $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$. Les composés formés ont été caractérisés par DRX. A température ambiante, leurs résultats semblent indiquer la présence de LiNiO_2 mais dans une structure cristalline moins bien définie que celle qui se serait

formée à plus haute température. Par rapport à ces différents résultats, nous devons bien prendre en considération la difficulté de caractérisation de ce composé due à son instabilité en présence d'eau et sous atmosphère peu oxydante [79].

Finalement, compte tenu de l'ensemble de nos observations et de l'étude de la littérature, nous pouvons émettre l'hypothèse de la formation d'un composé similaire à LiNiO_2 et stable uniquement en potentiel lors du processus d'OER en milieu LiOH . Cette hypothèse est, par ailleurs, confirmée par un recoupement du domaine de stabilité électrochimique de LiNiO_2 et celui du dégagement d'oxygène en milieu alcalin, Figure III-39.

Les plus faibles performances du film catalytique formé à la surface de l'acier 316L, lors d'un fonctionnement en milieu LiOH , se justifient de ce fait par la stabilisation des Ni^{III} , sites actifs de la réaction. En conséquence, l'adsorption des ions OH^- durant la transition $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ devient plus difficile, ce qui accroît les surtensions d'activation de l'OER. La présence d'un tel composé, stable en potentiel, explique en outre l'hystérésis observée lors des expériences de voltampérométrie en milieu LiOH .

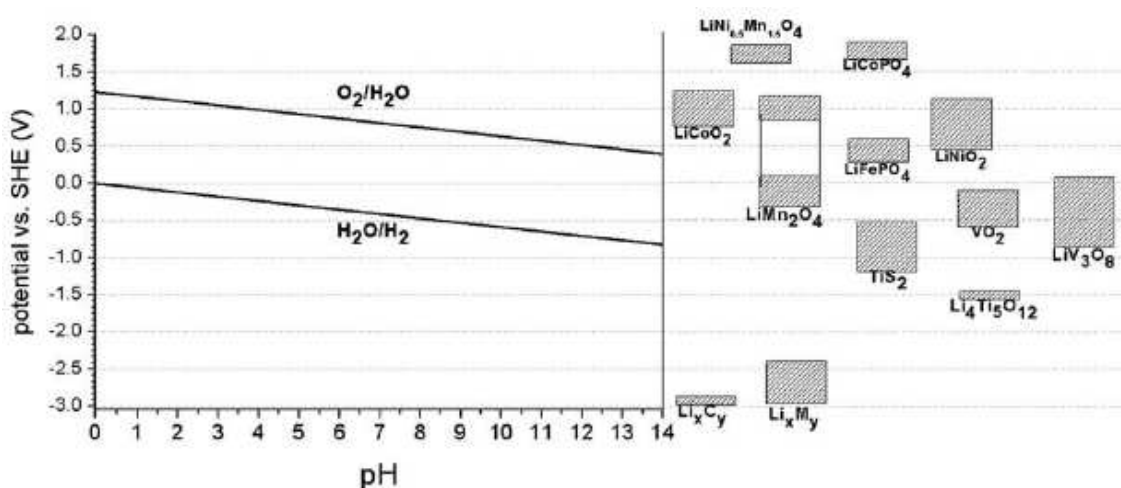


Figure III-39. Fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau en fonction du pH (gauche) et domaines de stabilité en potentiel (indépendant du pH) de quelques oxydes métalliques lithiés (droite) [80].

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé la spectroscopie de résonance Raman pour caractériser des électrodes d'acier 316L, activées *ex situ*, immédiatement après un fonctionnement en dégagement d'oxygène¹². Les résultats des essais, menés en milieu LiOH et en milieu KOH à une

¹² La réalisation de la caractérisation pendant la réaction est impossible à cause de la production de bulles. Nous avons donc choisi une caractérisation par spectroscopie de diffusion Raman puisque elle nous semblait être la mieux adaptée. C'est une technique de caractérisation rapide et qui permet l'étude des liaisons chimiques de la matière.

concentration de 5 M, sont présentés Figure III-40. La position des pics dans le cas du fonctionnement en milieu LiOH 5 M a déjà été étudiée dans la partie III.1.3.2.

Nous notons un décalage (1,4 et 2,9 cm^{-1}) des nombres d'onde caractéristiques de NiOOH vers le bleu, lors d'un fonctionnement en milieu lithine. Ce phénomène se traduit généralement par l'augmentation de contraintes sur les liaisons chimiques, c'est-à-dire qu'il correspond à une structuration de la matière [29]. Il n'est donc pas improbable que ce décalage des nombres d'onde soit le résultat d'interactions fortes entre les ions Li^+ et les liaisons Ni-O. Néanmoins, les ions K^+ ayant un rayon atomique plus important, ce décalage pourrait tout aussi bien être le résultat d'une modification de la distance interlamellaire lors de la polarisation en milieu KOH.

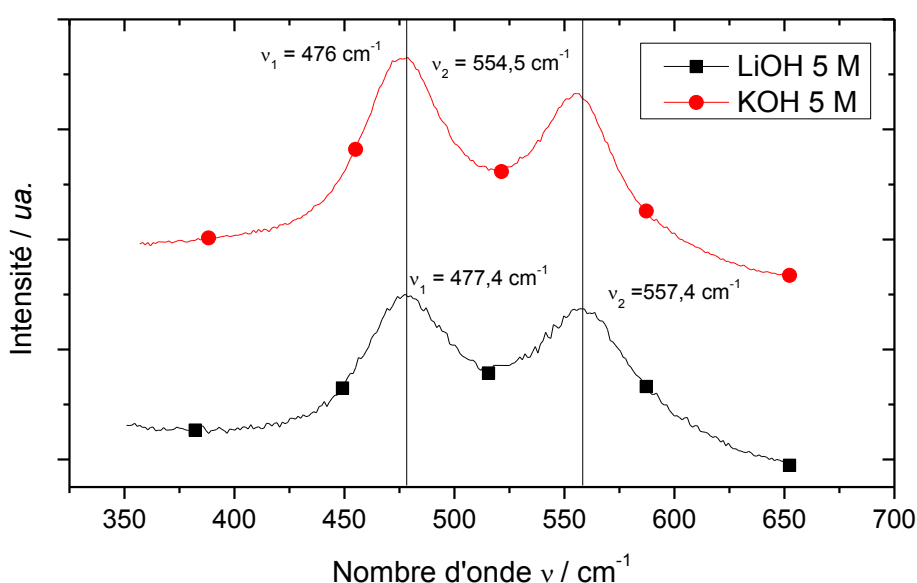


Figure III-40. Zone active des spectres de diffusion Raman du film d'oxydes, formé à la surface d'une électrode d'acier 316L, après un fonctionnement en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M ; Les spectres ont été acquis 5 min après 1 heures de polarisation des électrodes à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] (chute ohmique non compensé); les spectres ont été corrigés des spectres mesurés à la surface des électrodes non vieilles.

Ainsi, sans pour autant prouver l'existence de LiNiO_2 à la surface de l'électrode, cette caractérisation n'invalidé pas l'hypothèse émise suivant laquelle les ions Li^+ inhiberaient les propriétés catalytiques des sites actifs en bloquant la réaction de transition électrochimique $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$. Le développement de cellule spécifique ou l'utilisation de techniques plus puissantes (rayonnement synchrotron) seraient donc nécessaires à ce stade afin de pouvoir caractériser véritablement le système en cours de polarisation et sous dégagement d'oxygène.

III.5.3.2. Cas des oxydes de cobalt et de fer

Le but de cet essai est de déterminer si le phénomène que nous venons de mettre en évidence est dû à un comportement particulier des oxydes de nickel vis-à-vis des ions lithium ou s'il s'agit plutôt d'un comportement particulier des ions lithium vis-à-vis des oxydes métallique en général. Pour cela, nous avons choisi de mettre en évidence l'effet des ions Li^+ sur des oxydes de cobalt et des oxydes de fer au cours de l'OER, matériaux peu onéreux et pouvant être envisagés dans la technologie *lithium-air aqueux*.

Des essais ont été réalisés sur une électrode à base d'oxydes de cobalt Co_3O_4 , développée dans le chapitre II, Figure III-41, et sur des oxydes de fer, Figure III-42. Ces derniers ont été formés, à partir d'une électrode d'acier doux¹³, au cours d'un vieillissement de 250 heures en dégagement d'oxygène en milieu LiOH.

Les résultats obtenus, Figure III-41 et Figure III-42, montrent la présence d'un effet d'hystérésis sur les voltampérogrammes et d'une décroissance brutale de la densité de courant mesurée par méthode potentiostatique¹⁴. Ces observations tendent à démontrer un impact néfaste des ions lithium sur la surtension d'activation de l'OER dans le cas de l'utilisation d'oxydes de cobalt et de fer. Les phénomènes observés ne sont donc pas spécifiques aux oxydes de nickel mais sont liés à la forte affinité des ions lithium vis-à-vis de l'oxygène, ce qui bloque les processus d'oxydation des oxydes métalliques.

Dans le cas des oxydes de cobalt Co_3O_4 , nous pouvons également justifier des performances médiocres mesurées en régime quasi-stationnaire dans le chapitre II, en comparaison des valeurs fournies dans la littérature pour ce catalyseur (*cf.* Tableau III-5). En accord avec la Figure III-39, les ions Li^+ ont stabilisé les espèces Co^{III} et de fait bloqué les étapes nécessaires à la catalyse de l'OER, *cf.* partie II.1.1.

¹³ *Cf.* partie III.1.3.2

¹⁴ La décroissance initiale de la densité de courant mesurée sur les oxydes de fer semble moins prononcée. Il est probable que les moins bonnes performances catalytiques des oxydes de fer aient atténué l'observation du phénomène.

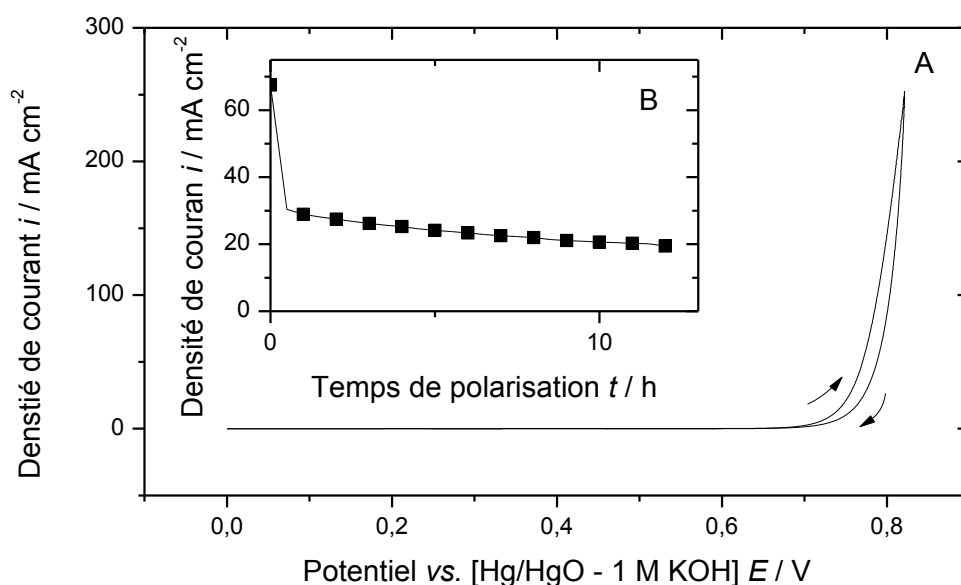


Figure III-41. Comparaison des figures de voltampérométrie cyclique (A) et de chronoampérométrie (B) obtenues pour une électrode à base de Co_3O_4 ; milieu LiOH 5 M ; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; la mesure a été réalisée à une vitesse de 5 mV s^{-1} pour l'expérience de voltampérométrie cyclique, et à un potentiel constant de 0,785 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] pour l'expérience de chronoampérométrie ; chute ohmique compensée.

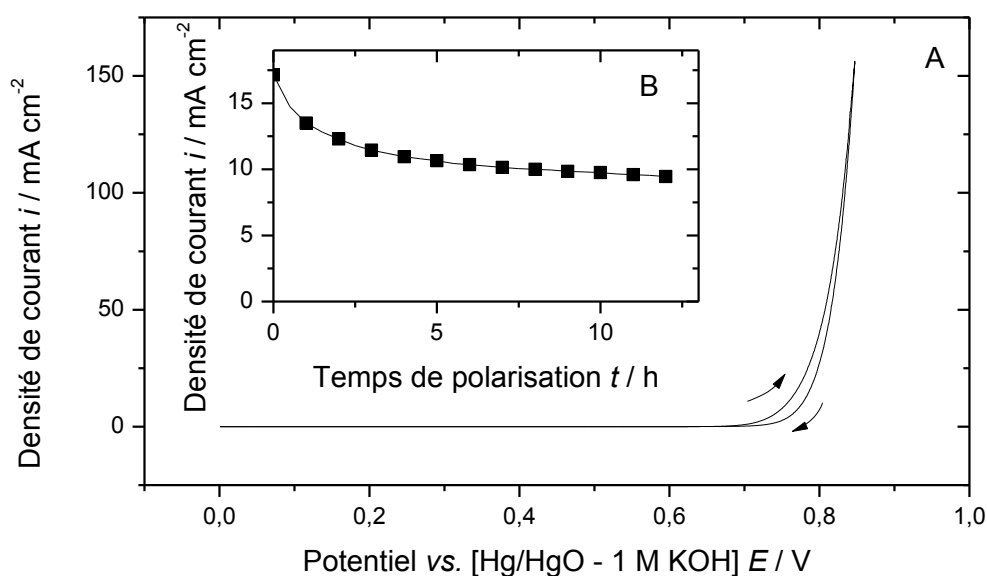


Figure III-42. Comparaison des figures de voltampérométrie cyclique (A) et de chronoampérométrie (B) obtenues pour une électrode à base d'oxydes de fer ; milieu LiOH 5 M ; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; la mesure a été réalisée à une vitesse de 5 mV s^{-1} pour l'expérience de voltampérométrie cyclique, et à un potentiel constant de 0,795 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] pour l'expérience de chronoampérométrie ; chute ohmique compensée.

Les ions lithium semblent donc bloquer les étapes d'oxydation des cations alcalins qui sont responsables des propriétés catalytiques en favorisant la stabilité d'une espèce par rapport à l'autre. De plus, comme la majorité des catalyseurs de l'OER en milieu alcalin sont des oxydes et que les ions lithium possèdent une forte affinité avec leurs sites oxygénés, il semble difficile de trouver un catalyseur qui ne soit pas affecté par ce phénomène.

Par conséquent, il nous semble judicieux d'orienter l'étude vers une modification de l'électrolyte afin de diminuer les surtensions de l'OER et d'améliorer le rendement de charge de la batterie.

III.6. Conclusion

La bonne reproductibilité du phénomène d'activation des électrodes d'acier 316L, observé dans le chapitre II, a été prouvée. Cette période initiale d'activation est liée à la formation d'un film catalytique à leur surface.

Ce film est spontanément formé par des phénomènes de corrosion, en réponse aux contraintes imposées au système (présence d'oxygène, alcalinité et potentiel). Son mécanisme de croissance est un processus de dissolution anodique des espèces métalliques suivi par une précipitation des composés. Ce mécanisme explique le fort enrichissement en oxydes de nickel dans le film catalytique : il est composé de 82,5% d'oxydes de nickel, 10% d'oxydes de fer et 7,5% d'oxydes de chrome, sous la forme d'oxydes nanocristallins.

Deux phénomènes sont responsables des propriétés électrocatalytiques du film. L'un est lié à l'augmentation de sa surface active, *i.e.* un facteur géométrique. Le second est lié à la présence de fer et de chrome, parfaitement dispersés à l'échelle atomique, dans le film. Ces espèces améliorent les propriétés catalytiques des oxydes de nickel par des effets de synergie appelés *hypo-hyper d interbonding effect*.

L'étude de la littérature nous a également permis de mettre en évidence des propriétés de semi-conductivité dans le film catalytique. Elles lui confèrent un pouvoir de protection vis-à-vis des phénomènes de dissolution de l'acier en cours de fonctionnement. Cette caractéristique a été reflétée par la très faible dissolution de l'électrode au cours d'un essai de vieillissement : l'épaisseur de l'électrode, de forme plane, a été réduite de seulement 315 nm après 1 800 heures de fonctionnement.

L'ensemble de ces résultats nous a donc démontré la possibilité de l'utilisation, sans traitement préalable, d'une électrode en acier 316L, dans la batterie *lithium-air aqueux*. Le film catalytique à sa surface se formera lors des processus de charge de la batterie. L'avantage d'un tel film est lié à sa

formation *naturelle* en réponse aux contraintes appliquées au système : il est donc stable dans les conditions opératoires de la batterie. De plus, étant formé à la surface d'une électrode *massive*, à la différence des électrodes constituées d'un film catalytique déposé sur un substrat conducteur, il sera capable de se reconstituer dans le cas d'un arrachement de matière.

Afin d'ouvrir plus de possibilités quant à l'intégration des électrodes d'acier 316L dans les systèmes *lithium-air aqueux*, nous avons démontré la faisabilité d'une activation des électrodes *ex situ* de la batterie. Sur ce point, une formation dans un électrolyte similaire à celui de la batterie nous semble préférable afin de former un film catalytique dont l'état d'équilibre correspond à celui qui s'établirait dans l'application. Ce schéma de fabrication est différent de ceux utilisés dans la littérature puisque l'on cherche à développer un film stable dans les conditions opératoires ou non pas à développer un film initialement performant mais dont la stabilité physico-chimique n'est pas acquise.

La caractérisation de la performance électrocatalytique du film nous a prouvé sa bonne propension à catalyser la réaction de dégagement d'oxygène, comparativement à d'autres catalyseurs présentés dans la littérature. Néanmoins cet essai a aussi indiqué un impact néfaste des ions lithium sur les performances du film. Les ions lithium stabilisent les oxydes de nickel à l'état d'oxydation 3 et par conséquent, bloquent les transitions électrochimiques nécessaires à la catalyse de l'OER. Cet effet n'est, par ailleurs, pas spécifique aux oxydes de nickel et pourrait également se produire pour une majorité d'oxydes métalliques. Ainsi, nous avons défini qu'il serait plus judicieux de réaliser une optimisation de l'électrolyte afin de réduire les pertes énergétiques lors des phases de charge de la batterie.

Avant de réaliser cette optimisation du système électrolytique, nous allons étudier l'impact de la lithine sur les électrodes de réduction de l'oxygène. Cette étude a deux objectifs : le premier est de caractériser le système électrolyte / électrode à air, afin de préciser les paramètres d'optimisation de l'électrolyte ; le second est de mettre en évidence un éventuel blocage de la catalyse de la réaction de réduction d'oxygène (ORR). En effet, le mécanisme de catalyse de l'ORR sur les oxydes de manganèse est très similaire à celui de l'OER.

III.7. Références bibliographiques

- [1] R. Reichelt, Scanning Electron Microscopy, in: P.W. Hawkes, J.C.H. Spence (Eds.) Science of Microscopy, Springer New York, 2007, pp. 133-272.
- [2] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B1106-B1114.
- [3] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [4] B.R. Valdes Lopez, These de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [5] C.O.A. Olsson, D. Landolt, Electrochim. Acta, 48 (2003) 1093-1104.
- [6] J. Faerber, Microscopie à balayage électronique et microanalyse par sonde électronique, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 2004.
- [7] F. Bardé, M.R. Palacín, B. Beaudoin, P.A. Christian, J.M. Tarascon, J. Power Sources, 160 (2006) 733-743.
- [8] W.-K. Hu, X.-P. Gao, D. Noréus, T. Burchardt, N.K. Nakstad, J. Power Sources, 160 (2006) 704-710.
- [9] X. Wang, H. Luo, P.V. Parkhutik, A.-C. Millan, E. Matveeva, J. Power Sources, 115 (2003) 153-160.
- [10] J. Nan, Y. Yang, Z. Lin, Electrochim. Acta, 51 (2006) 4873-4879.
- [11] L.J. Oblonsky, T.M. Devine, Corros. Sci., 37 (1995) 17-41.
- [12] S.I. Cordoba-Torresi, C. Gabrielli, A.H.-L. Goff, R. Torresi, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1548-1553.
- [13] S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn, J. Power Sources, 87 (2000) 125-136.
- [14] C.A. Melendres, S. Xu, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2239-2243.
- [15] Y. Dali, These de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [16] J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976) 129-137.
- [17] F. Micoud, These de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [18] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Electrochim. Acta, 51 (2006) 2991-3000.
- [19] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Corros. Sci., 38 (1996) 2121-2135.
- [20] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Corros. Sci., 39 (1997) 43-57.
- [21] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Corros. Sci., 39 (1997) 969-980.
- [22] M. Douin, These de doctorat, Université de Bordeaux I, 2008.
- [23] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekaia-Elhsissen, A. Audemer, M. Figlarz, Solid State Ionics, 84 (1996) 239-248.
- [24] M. Figlarz, J. Guenot, S. Le Bihan, C.R. Acad. Sci. Paris, C270 (1970) 2131.
- [25] M.E.G. Lyons, M.P. Brandon, J. Electroanal. Chem., 641 (2010) 119-130.
- [26] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Electrochim. Acta, 11 (1966) 1079-1087.
- [27] B. Ash, J. Kheti, K. Sanjay, T. Subbaiah, S. Anand, R.K. Paramguru, Hydrometallurgy, 84 (2006) 250-255.
- [28] M. Wehrens-Dijksma, P.H.L. Notten, Electrochim. Acta, 51 (2006) 3609-3621.

- [29] Y.L. Lo, B.J. Hwang, *Langmuir*, 14 (1998) 944-950.
- [30] L.J. Oblonsky, T.M. Devine, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3677-3682.
- [31] G.A. Snook, N.W. Duffy, A.G. Pandolfo, *J. Power Sources*, 168 (2007) 513-521.
- [32] A.F. Carley, S.D. Jackson, J.N. O'Shea, M.W. Roberts, *Surf. Sci.*, 440 (1999) L868-L874.
- [33] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6174-6181.
- [34] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, *Surf. Sci.*, 600 (2006) 1771-1779.
- [35] A. Kocijan, C. Donik, M. Jenko, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 2083-2098.
- [36] M. Schulze, R. Reissner, M. Lorenz, U. Radke, W. Schnurnberger, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3969-3976.
- [37] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.*, 253 (2009) 606-624.
- [38] K. Hashimoto, K. Asami, *Corros. Sci.*, 19 (1979) 427-435.
- [39] H.M. French, M.J. Henderson, A.R. Hillman, E. Vieil, *Solid State Ionics*, 150 (2002) 27-37.
- [40] S.L. Medway, C.A. Lucas, A. Kowal, R.J. Nichols, D. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, 587 (2006) 172-181.
- [41] G. Barral, F. Njanjo-Eyoke, S. Maximovitch, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 709-718.
- [42] Z. Grubac, Z. Petrovic, J. Katic, M. Metikos-Hukovic, R. Babic, *J. Electroanal. Chem.*, 645 (2010) 87-93.
- [43] E. Sikora, D.D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 69-77.
- [44] N. Sato, K. Kudo, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 461-470.
- [45] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, B. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 1133-1144.
- [46] N. Hara, K. Sugimoto, *Transaction of the Japan Institute of Metals*, 24 (1983) 236 - 245.
- [47] C. Bocca, A. Barbucci, G. Cerisola, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 247-252.
- [48] Anindita, A. Singh, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3243-3248.
- [49] R.N. Singh, J.P. Singh, B. Lal, M.J.K. Thomas, S. Bera, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 5515-5523.
- [50] R.N. Singh, J.P. Singh, A. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4260-4264.
- [51] R.N. Singh, N.K. Singh, J.P. Singh, G. Balaji, N.S. Gajbhiye, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 701-707.
- [52] M.M. Jaksic, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 733-746.
- [53] K. Ishikawa, T. Yoshioka, T. Sato, A. Okuwaki, *Hydrometallurgy*, 45 (1997) 129-135.
- [54] B.G. Pound, R.P. Singh, D.D. Macdonald, *J. Power Sources*, 18 (1986) 1-31.
- [55] B. Marsan, N. Fradette, G. Beaudoin, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1889-1896.
- [56] S.P. Singh, S. Samuel, S.K. Tiwari, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 171-178.
- [57] R.N. Singh, D. Mishra, Anindita, A.S.K. Sinha, A. Singh, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1369-1373.
- [58] R.N. Singh, N.K. Singh, J.P. Singh, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3873-3879.
- [59] F. Svegl, B. Orel, I. Grabec-Svegl, V. Kaucic, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4359-4371.
- [60] G. Wu, N. Li, D.-R. Zhou, K. Mitsuo, B.-Q. Xu, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 3682-3692.
- [61] B. Chi, J. Li, X. Yang, H. Lin, N. Wang, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2059-2064.

- [62] S.K. Tiwari, P. Chartier, R.N. Singh, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 148-153.
- [63] R.N. Singh, S.K. Tiwari, T. Sharma, P. Chartier, J.F. Koenig, New Mat. Electrochem. Sys., 2 (1999) 65.
- [64] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, R. Vilkauskaitė, V. Jasulaitienė, J. Solid State Electrochem., 12 (2008) 1469-1479.
- [65] I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov, J. Electroanal. Chem., 429 (1997) 157-168.
- [66] A.C.C. Tseung, S. Jasem, Electrochim. Acta, 22 (1977) 31-34.
- [67] S. Trasatti, Electrochim. Acta, 36 (1991) 225-241.
- [68] D.M. Constantin, E.M. Rus, L. Oniciu, L. Ghergari, J. Power Sources, 74 (1998) 188-197.
- [69] C. Greaves, M.A. Thomas, M. Turner, J. Power Sources, 12 195-202.
- [70] P.W.T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1416-1422.
- [71] L.J. Michot, F. Villières, M. François, I. Bihannic, M. Pelletier, J.-M. Cases, CR. Geosciences, 334 (2002) 611-631.
- [72] J.-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, De la Solution à l'oxyde, EDP Sciences, 1998.
- [73] K.-S. Han, S.-W. Song, H. Fujita, M. Yoshimura, Solid State Ionics, 135 (2000) 273-276.
- [74] K.-S. Han, S.-W. Song, S. Tsurimoto, H. Fujita, I. Sasagawa, K.-H. Choi, H.-K. Kang, M. Yoshimura, Solid State Ionics, 151 (2002) 11-18.
- [75] K.S. Han, S.W. Song, M. Yoshimura, Chem. Mater., 10 (1998) 2183-2188.
- [76] M. Yoshimura, K.-S. Han, S. Tsurimoto, Solid State Ionics, 106 (1998) 39-44.
- [77] X. Lai, D. Gao, J. Bi, Y. Li, P. Cheng, C. Xu, D. Lin, J. Alloys Compd., 487 (2009) L30-L32.
- [78] J. Maruta, H. Yasuda, M. Yamachi, J. Power Sources, 90 (2000) 89-94.
- [79] M.R. Palacín, D. Larcher, A. Audemer, N. Sac-Épée, J.M. Tarascon, Thermal and moisture unstability of LiNiO₂, in: 191st ECS meeting, Montreal, 1997.
- [80] R. Ruffo, C. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Electrochem. Commun., 11 (2009) 247-249.

Chapitre IV. Etude de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu LiOH saturé

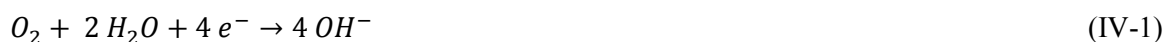
IV.1. DESCRIPTION GENERALE DES CATHODES A AIR	112
IV.1.1. Structure et principe de fonctionnement d'une cathode à air pour électrolyte liquide	112
IV.1.2. Les mécanismes de réduction de l'oxygène en milieu alcalin.....	115
IV.1.3. Stabilité des électrodes.....	116
IV.2. PRESENTATION DES CATALYSEURS UTILISES	117
IV.2.1. Synthèse des composés	117
IV.2.2. Caractéristiques des composés catalytiques	118
IV.2.3. Mécanismes réactionnels de l'ORR	118
IV.2.3.1. Cas des oxydes de manganèse.....	118
IV.2.3.2. Cas des particules de carbone.....	119
IV.3. DETERMINATION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DE L'OXYGENE	120
IV.3.1. Méthodologie.....	120
IV.3.2. Viscosité cinématique η	122
IV.3.3. Nombre d'électrons échangés n	123
IV.3.4. Diffusivité de l'oxygène D_{O_2}	125
IV.3.5. Concentration d'oxygène en solution C_{O_2}	128
IV.3.6. Récapitulatifs des différents paramètres des systèmes électrolytiques	129
IV.4. CARACTERISATION DES MATERIAUX	130
IV.4.1. Protocole de fabrication des électrodes.....	130
IV.4.2. Comportement des catalyseurs en régime quasi-stationnaire	132
IV.4.3. Influence du carbone sur les performances catalytiques de l'ORR.....	135
IV.4.4. Phénomènes capacitifs	139
IV.4.5. Conclusion.....	145
IV.5. COMPORTEMENT D'UNE ELECTRODE COMMERCIALE	146
IV.5.1. Performance électrocatalytique en régime quasi-stationnaire.....	146
IV.5.2. Caractérisation par DRX.....	148
IV.6. CONCLUSION	150
IV.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	152

Cette partie est dédiée à l'amélioration de notre compréhension du système électrolyte / cathode à air dans le cadre du développement d'un système *lithium-air aqueux*.

La littérature dans le domaine des cathodes à air (électrodes à réduction de l'oxygène de l'air) est peu fournie quant à leur comportement en milieu alcalin très concentré. De plus, aucune étude ne fait référence à leur comportement en milieu LiOH et, compte tenu des conclusions du chapitre III, il est essentiel de vérifier l'influence de ce milieu sur le fonctionnement des cathodes à air. En outre, cette caractérisation est cruciale pour notre étude puisqu'elle conditionnera les possibilités de modification du système électrolytique de la batterie *lithium-air aqueux* en cours de développement.

Contrairement aux précédents travaux sur l'électrode à dégagement de l'oxygène, il n'est pas question de développer une électrode spécifique puisqu'à l'heure actuelle il existe déjà des solutions commerciales performantes et peu onéreuses. Néanmoins, les méthodes de fabrication influençant énormément les performances des électrodes, nous caractériserons dans un premier temps les phénomènes électrochimiques sur des couches catalytiques, à base d'oxydes de manganèse nanométriques supportés sur carbone. Cette partie se fera via l'utilisation d'une électrode à disque tournant (EDT), système permettant un contrôle fin des conditions de transport de matière. Ce chapitre se clôturera par la caractérisation d'une électrode commerciale développée par la société Electric fuel, à base d'oxydes de manganèse et de carbone.

L'intégralité de cette étude se fera par comparaison du comportement de ces électrocatalyseurs de réduction de l'oxygène (*cf.* réaction IV-1) en milieu LiOH et en milieu KOH à une concentration de 5 mol dm⁻³, ce qui constitue une réelle originalité de ce travail par rapport aux études publiées jusqu'ici dans la littérature.



IV.1. Description générale des cathodes à air

Les descriptions présentées dans cette partie sont principalement le fruit d'un travail bibliographique réalisé par Bidault et al. [1] et par Chatenet [2].

IV.1.1. Structure et principe de fonctionnement d'une cathode à air pour électrolyte liquide

Cette partie se focalisera sur les électrodes à réduction de l'oxygène de l'air (ou cathodes à air) pour électrolyte liquide. Les électrodes et assemblages membranes électrodes fonctionnant en interface avec

un électrolyte polymère (comme par exemple dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, PEMFC) ont une structure légèrement différente. Le lecteur intéressé pourra se référer à l'ouvrage de référence du domaine des piles à combustibles [3, 4] pour plus de détails.

A la différence des électrodes de dégagement d'oxygène, les cathodes à air sont des électrodes volumiques et poreuses. Elles sont généralement constituées d'un assemblage binaire : une couche active au contact de l'électrolyte et une couche de diffusion, éventuellement complétée par une membrane de PTFE, qui permet le passage de gaz et évite le perlage de la solution à travers l'électrode. Ces deux couches sont habituellement *empâtées* sur un support rigide de type grillage qui établit la conduction électronique jusqu'aux bornes de la batterie, Figure IV-1.

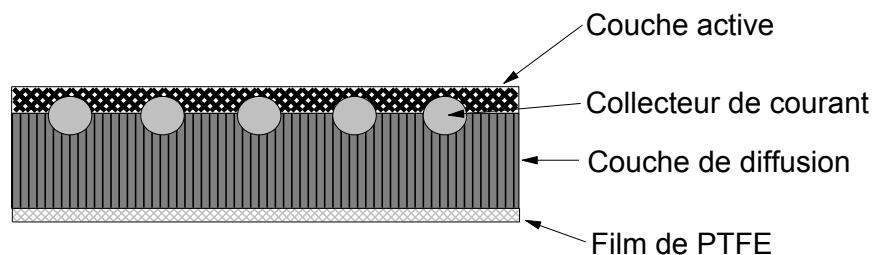


Figure IV-1. Représentation schématique d'une cathode à air.

La couche active et la couche de diffusion sont toutes deux composées d'un assemblage de particules de carbone liées par du PTFE. Elles ne diffèrent que par leur ratio carbone/PTFE et la présence de catalyseur dans la couche active. Cette différence de ratio carbone/PTFE permet d'obtenir les propriétés bien spécifiques à chacune des deux couches. Un taux de PTFE compris entre 25% et 60% est utilisé dans la conception de la couche de diffusion, lui assurant tenue mécanique, hydrophobie et porosité et donc perméabilité aux gaz. En revanche, ce taux est bien plus faible dans la couche active (de 2% à 25%), assurant ainsi une bonne mouillabilité du carbone par l'électrolyte.

Il existe beaucoup de modèles rendant compte du fonctionnement d'une cathode à air [5-7] ; l'un d'entre eux, fondé sur deux échelles de porosité au sein de l'électrode, est particulièrement pertinent [1] (Figure IV-2). Le PTFE, liant les agglomérats de particules de carbone, crée une macroporosité (dans le cas présent, il s'agit de pores de diamètre supérieur à 1 μm) dans l'électrode. Il en découle la présence de canaux hydrophobes permettant la diffusion de gaz dans l'électrode. La seconde porosité (pores de diamètre inférieur à 10 nm, domaine méso et microporeux) est intrinsèque à la structure même des particules de carbone. Ces micropores, hydrophiles, se remplissent d'électrolyte et garantissent la présence d'un film mince d'électrolyte à la surface des particules de carbone.

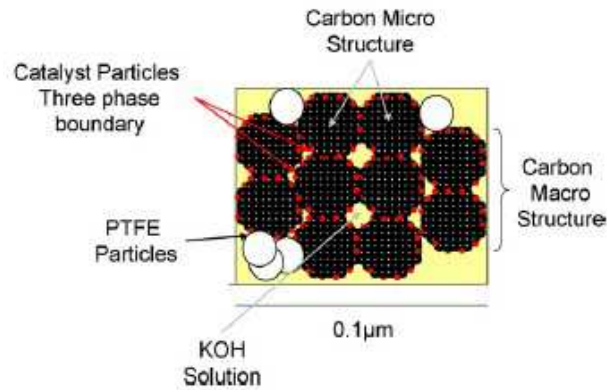


Figure IV-2. Représentation du modèle d'agglomérats immergés ; schéma issu de l'étude de Bidault et al. [1].

Cette structure particulière permet de former les sites actifs de l'ORR à la surface du carbone, Figure IV-3. Ils sont couramment appelés *zones triples* car ils résultent de la présence de conductivité électronique, d'électrolyte (conducteur ionique) et d'oxygène en une même zone.

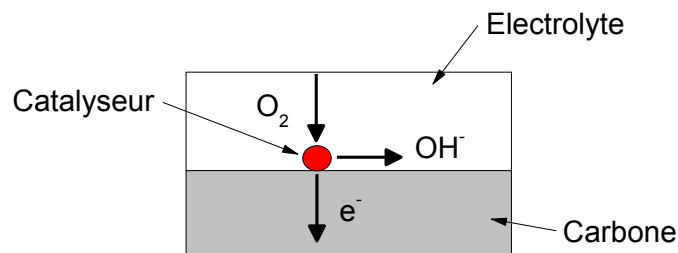


Figure IV-3. Représentation d'une zone triple, site actif de l'ORR, à la surface d'une particule de carbone.

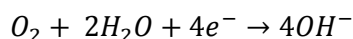
Cette structure souligne la complexité de réalisation d'une cathode à air. Ce constat est par ailleurs amplifié par le fait que les propriétés hydrophiles des particules de carbone sont très dépendantes de leurs méthodes de préparation et de leur état d'oxydation de surface, lui-même dépendant de leur vécu électrochimique. En effet, l'oxygène devant être solubilisé dans l'électrolyte liquide avant d'atteindre les sites actifs, le film d'électrolyte à la surface du carbone doit être bien contrôlé. Il doit être d'épaisseur suffisante pour garantir une percolation ionique avec l'électrolyte volumique séparant les deux électrodes, mais assez mince pour ne pas pénaliser l'accès du réactif (O_2) aux sites électrocatalytiques. Ces deux propriétés antagonistes sont souvent, pour les PEMFC, détaillées en termes de taux d'utilisation (u) et facteur d'efficacité (ϵ) du catalyseur. Le taux d'utilisation (u) se définit comme le rapport de la surface électrochimiquement active (sites du catalyseur en percolation ionique et électronique) à la surface totale de catalyseur théoriquement disponible, tandis que le facteur d'efficacité (ϵ) peut être assimilé au rapport du courant pratiquement délivré par l'électrode à celui qui serait théoriquement disponible sans les limitations dues à la chute ohmique et au transport

de matière. Pour plus de détails concernant ces notions de catalyse hétérogène, adaptées plus tard aux piles à combustible, le lecteur pourra se référer aux travaux suivants [8-13].

Ce mode de fonctionnement des cathodes à air met en exergue l'importance des propriétés de l'électrolyte vis-à-vis du transport de l'oxygène (solubilité et diffusivité) et leur influence sur les performances de l'électrode. C'est sur la base de ce constat que nous avons préféré orienter, dans un premier temps, notre étude du comportement électrochimique sur l'unique analyse de couches actives simplifiées, pour lesquelles les limitations ohmiques et du transport de matière peuvent aisément être corrigées.

IV.1.2. Les mécanismes de réduction de l'oxygène en milieu alcalin

En milieu alcalin, la réduction de l'oxygène peut s'effectuer selon deux mécanismes réactionnels. Le premier est un mécanisme qualifié de *direct* car il permet la réduction de l'oxygène en ions hydroxydes via l'échange de quatre électrons, selon l'équation (réaction IV-1) :



Le second processus induit quant à lui la formation d'ions peroxydes (réaction IV-3) ; il est couramment appelé mécanisme à deux électrons :



Cette réaction peut néanmoins être suivie de la réduction électrochimique de l'ion peroxyde (réaction IV-4), ce qui conduit à un chemin réactionnel séquentiel (2 + 2 électrons), ou de leur décomposition chimique sur un site catalytique de l'électrode à air (ou dans une moindre mesure en phase homogène dans l'électrolyte) (réaction IV-5).



Un schéma réactionnel où interviendraient les réactions (IV-3) + (IV-4) ou (IV-3) + (IV-5) peut conduire, en apparence, à l'échange de 4 électrons par molécule d'oxygène ; toutefois, ces mécanismes ne sont possibles que si le temps de résidence des espèces peroxydes est suffisant au voisinage des sites actifs. En milieu alcalin, le mécanisme de réduction via la formation d'ions peroxydes est favorisé à cause de leurs plus grandes stabilités [14]. Bien que le type de mécanisme de réduction d'oxygène puisse *a priori* ne pas sembler avoir d'importance pour l'application, il influence grandement la stabilité de l'électrode. L'utilisation d'un catalyseur est donc intéressante pour favoriser le mécanisme de réduction directe ou catalyser la décomposition chimique des ions peroxydes, ce qui

améliore la durée de vie des électrodes. Les oxydes de manganèse semblent être, à ce jour, les matériaux les plus prometteurs en milieu alcalin, en termes de rapport performance/coût [15].

IV.1.3. Stabilité des électrodes

La complexité de réalisation d'une électrode à air exacerbe l'importance de sa stabilité, puisque les sites actifs sont des structures composites fragiles (cf. Figure IV-3). Il existe trois grands phénomènes pouvant les dégrader et donc réduire sensiblement les performances de l'électrode.

Le premier est lié à la formation d'ions peroxydes dans le volume de l'électrode. Etant un oxydant puissant, l'ion peroxyde est capable d'oxyder graduellement et irrémédiablement les particules de carbone [2] et même conduire à la dissolution de l'électrocatalyseur [16, 17]. La corrosion du carbone est par ailleurs plus importante lors de l'utilisation de solutions alcalines concentrées car le carbone a tendance à se fonctionnaliser (création de groupes oxygénés à sa surface) ; il devient en ce sens lui-même plus réactif dans le processus de l'ORR, mais en favorisant un mécanisme à deux électrons qui accélère sa corrosion (qui s'initie par la formation de ces groupes oxygénés de surface [18, 19]).

Le second phénomène d'altération de l'électrode est lié à une perte d'hydrophobicité des nodules de PTFE lors d'un contact prolongé avec le milieu alcalin. Ce phénomène, qui s'amplifie lors de l'augmentation du pH de la solution, a pour conséquence une diminution progressive de l'apport d'oxygène aux sites actifs de la réaction en raison du noyage de l'électrode. L'intrusion rédhibitoire d'électrolyte liquide, dans lequel l'oxygène diffuse *ca.* 10 000 fois plus lentement qu'en phase gaz : $0,18 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dans l'azote (air) vs. $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dans l'eau [20], empêche l'oxygène gazeux d'accéder en temps réel aux sites catalytiques, ce qui diminue le facteur d'efficacité du catalyseur et conduit à une perte importante des performances de la cathode à air. Ce phénomène est d'ailleurs bien connu dans le domaine des piles à combustible à membrane (PEMFC) ou à électrolyte liquide/gel (PAFC), et fait appel à la notion de « gestion de l'eau » [3, 4].

Le dernier phénomène pouvant se produire est typique des milieux alcalins : il s'agit de la carbonatation de l'électrolyte. Cependant, l'impact de ce phénomène semble plus controversé dans la littérature car la structure de la couche active et les conditions expérimentales pourraient influencer sur la solubilité du dioxyde de carbone. Dans le cas de sa solubilisation en solution, des carbonates se forment à la surface des sites actifs ; ces espèces peuvent précipiter au contact des cations alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+) et ainsi s'accumuler sur le lieu de leur production, c'est-à-dire dans la porosité de la cathode à air (le CO_2 pénètre dans la cathode par voie gazeuse, via les pores de la cathode, où il entre

en contact avec la solution alcaline). Ce phénomène de précipitation a deux conséquences majeures : il peut d'une part mener au bouchage de la porosité de la cathode ou détruire irréversiblement sa structure ; dans les deux cas, le fonctionnement de l'électrode devient très perturbé, voire inexistant. Ce point exacerbe ainsi l'intérêt de l'utilisation d'une membrane anionique qui minimisera ces problèmes en isolant l'électrode de l'électrolyte. Bien qu'une telle membrane devrait être utilisée dans la batterie lithium-air d'EDF, elle ne sera pas étudiée dans le cadre de ce travail de thèse.

IV.2. Présentation des catalyseurs utilisés

L'objectif de notre étude étant la compréhension des phénomènes électrochimiques liés à l'électrolyte, nous avons choisi d'étudier des électrocatalyseurs déjà élaborés au sein de l'équipe ESME du LEPMI. Ces matériaux : des oxydes de manganèse nanométriques supportés sur carbone de grande aire spécifique, ont déjà fait l'objet d'une étude approfondie par Roche [15], au cours de son travail de thèse.

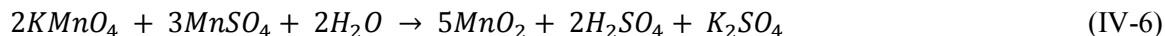
Nous avons choisi d'étudier deux d'entre eux : le premier non dopé (MnO_x/C) et l'autre dopé par adjonction d'ions nickel dans la maille oxyde ($\text{Ni-MnO}_x/\text{C}$). Les paragraphes suivants présentent un florilège des principaux résultats des études de Roche et al. [15, 21, 22] concernant les caractéristiques de ces deux électrocatalyseurs.

IV.2.1. Synthèse des composés

Ces synthèses sont issues des travaux de Vondrák et al. [23-26]. Un noir de carbone : le Chezacarb, fourni par la société Chemapol, a servi de substrat lors de la synthèse des catalyseurs. Ce carbone possède une grande surface spécifique, évaluée à $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ par le fournisseur. En comparaison, le Vulcan XC 72R, carbone classiquement utilisé dans la conception de couches actives, possède une surface spécifique de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Le protocole de chimie douce employé lors de la fabrication des catalyseurs est le suivant : 33 mmol de KMnO_4 sont dissous dans 300 mL d'eau préalablement chauffée à 95°C . Cette solution est ajoutée lentement dans une seconde solution, contenant 10 mmol de MnSO_4 et 4 g de carbone dans 70 mL d'eau. Une agitation manuelle est maintenue tout au long de cette étape. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation magnétique pendant 15 minutes à 80°C puis filtré. Par la suite, le précipité est séché à 110°C toute une nuit.

Il a ainsi été formé MnO_2 à la surface du carbone suivant la réaction (IV-6) :



Dans le cas de la fabrication du composé $Ni-MnO_x/C$, 10 mmol de $Ni(NO_3)_2$ sont rajoutés dans la solution contenant le carbone et $MnSO_4$.

IV.2.2. Caractéristiques des composés catalytiques

Les caractérisations réalisées sur ces composés mettent en évidence un impact de la procédure d'élaboration des oxydes de manganèse sur l'état de surface du carbone. Le traitement par $KMnO_4$ conduit à l'oxydation superficielle des particules de carbone de manière relativement homogène ; les sites oxygénés de surface ainsi créés servent de points d'ancrage pour les particules d'oxydes de manganèse.

Les oxydes de manganèse sont de ce fait bien dispersés sur l'ensemble de la surface et préférentiellement fixés sur les zones graphitisées du carbone. Cette observation a été expliquée par l'aptitude des oxydes métalliques à former des complexes π avec les doubles liaisons C-C sur les coins des réseaux de graphène.

Les observations MET et mesures DRX ont révélé une taille moyenne des particules de MnO_x de 3 nm pour le matériau MnO_x/C : ces oxydes sont donc nanométriques. Dans le cas des oxydes dopés $NiMnO_x/C$, deux populations sont visibles : la première, représentant environ $\frac{3}{4}$ des particules, a un ratio Mn / Ni égal à 2 ; la seconde est constituée de particules dont le ratio Mn / Ni est égal à 0,5. Elles possèdent respectivement une taille moyenne de cristallites de 2 nm et 5 nm.

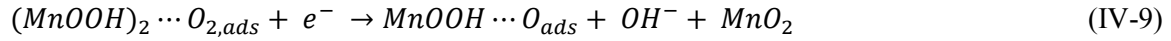
Le chargement massique en oxydes de manganèse de la poudre de MnO_x/C est d'environ 22% (calculé en considérant MnO_2) et celui de $Ni-MnO_x/C$ de l'ordre de 11%. Pour ce dernier, le chargement massique en nickel est de 5,3%.

IV.2.3. Mécanismes réactionnels de l'ORR

IV.2.3.1. Cas des oxydes de manganèse

L'étude de Roche a abouti à la détermination des mécanismes réactionnels de l'ORR sur les oxydes de manganèse en milieu KOH, pour une concentration maximale de 1 M [21].

Dans le cas de faibles surtensions d'électrode, la quantité d'ions peroxydes est négligeable et le mécanisme réactionnel est le suivant (réactions IV-7 à IV-10) :



En revanche, lorsque la surtension d'électrode augmente, la quantité d'ions peroxydes produite augmente sensiblement. Il est nécessaire de tenir compte d'un mécanisme à deux électrons (réactions IV-11 à IV-13) :



D'après ces mécanismes réactionnels, nous pouvons constater que la première réaction des deux processus est identique : elle consiste en la réduction préalable des oxydes de manganèse (en surface), par insertion protonique dans la maille MnO_2 . Cette étape d'insertion protonique est cruciale dans le mécanisme de catalyse de l'ORR puisqu'elle conditionne l'adsorption de l'oxygène à la surface des oxydes de manganèse, préalable à sa réduction en OH^- ou HO_2^- .

IV.2.3.2. Cas des particules de carbone

Ayant précédemment souligné la possibilité de réduction de l'oxygène sur le carbone en milieu alcalin concentré, nous donnons également les mécanismes réactionnels proposés pour les variétés allotropiques les plus courantes du carbone. Les mécanismes sont différents pour chacune des formes, Tableau IV-1, mais conduisent tous exclusivement à la formation d'ions peroxydes [2].

Tableau IV-1. Mécanismes réactionnels de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin sur les différentes formes allotropiques du carbone [2, 15]

Carbone graphite	$O_2 \rightarrow O_{2,ads}$ $O_{2,ads} + e^- \rightarrow (O_{2,ads})^-$ $2(O_{2,ads})^- + H_2O \rightarrow O_2 + HO_2^- + OH^-$
Carbone vitreux	$O_2 \rightarrow O_{2,ads}$ $O_{2,ads} + e^- \rightarrow (O_{2,ads})^-$ $(O_{2,ads})^- + H_2O \rightarrow HO_{2,ads} + OH^-$ $HO_{2,ads} + e^- \rightarrow (HO_{2,ads})^-$ $(HO_{2,ads})^- \rightarrow HO_2^-$
Noir de carbone	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ $O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $OH + e^- \rightarrow OH^-$

IV.3. Détermination des paramètres de transport de l'oxygène

Nous allons commencer par caractériser les propriétés des électrolytes de LiOH 5 M et KOH 5 M vis-à-vis du transport de l'oxygène en solution ; les paramètres de transport de l'oxygène sont en effet primordiaux, puisqu'ils déterminent les performances des électrodes à air des systèmes sans convection forcée, *i.e.* dans des conditions réelles d'utilisation. Les mesures ont été réalisées à deux températures : 25°C et 60°C et sous une pression d'oxygène égale à 10^5 Pa.

IV.3.1. Méthodologie

Il existe plusieurs méthodes permettant la détermination de la diffusivité et de la solubilité de l'oxygène. Cependant, au cours de ses travaux de thèse, Chatenet [2] a démontré la pertinence d'une méthode par électrochimie transitoire lors de l'étude d'un milieu NaOH fortement concentré. L'intérêt de cette méthode est lié au fait qu'elle permet de s'affranchir de la connaissance réelle de l'aire de la

surface développée par l'électrode, ce qui n'est pas le cas des méthodes utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique ou encore les micro-électrodes¹ [27]. Cet aspect est fondamental, puisqu'en milieu alcalin concentré, l'état de surface (et donc l'aire active) de l'électrode est susceptible d'évoluer en cours d'expérience.

Cette méthode est présentée dans l'article [28]. Elle requiert la connaissance préalable de deux paramètres : la viscosité cinématique des électrolytes ν (cm² s⁻¹) et le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction de l'oxygène n sur l'électrode utilisée pour la caractérisation.

Cette méthode débute par la détermination de la diffusivité de l'oxygène D_{O_2} (cm² s⁻¹) sur une électrode à disque anneau tournant (EDAT), constituée de platine massif. Un saut de potentiel est appliqué au disque de l'électrode alors que l'anneau est maintenu à un potentiel constant dans la zone de réduction quantitative de l'oxygène (au niveau du palier limite de diffusion-convection) tout au long de l'expérience. Une brusque diminution de la concentration d'oxygène arrivant à l'anneau, suite à sa consommation au disque lors du saut de potentiel, est détectée à l'anneau après un temps de transit t_s (s), donné par l'équation IV-14 :

$$t_s = K \left(\frac{\nu}{D_{O_2}} \right)^{1/3} \omega^{-1} \quad (IV-14)$$

avec ν , la viscosité cinématique (cm² s⁻¹); ω , la vitesse de rotation de l'EDAT (rpm).

Cette formule fait également intervenir un paramètre adimensionnel K qui ne dépend que de la géométrie d'électrode [29]. Pour une EDAT idéale, *i.e.* un disque et un anneau parfaitement concentrique et de surfaces parfaitement polies, la valeur de K est donnée par la formule (IV-15), avec r_1 , le rayon du disque et r_2 , le rayon interne de l'anneau.

$$K = 43,1 \left(\log \left[\frac{r_2}{r_1} \right] \right)^{2/3} \quad (IV-15)$$

Nous avons pu vérifier que la valeur de K , pour l'électrode utilisée, est de 13,54.

Ainsi, en traçant les variations de t_s en fonction du produit $K \omega^{-1}$, il est possible de remonter à la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le milieu électrolytique.

La solubilité de l'oxygène dans les électrolytes C_{O_2} (mol dm⁻³) est ensuite déterminée d'après la mesure du courant limite de diffusion-convection i_L (mA cm⁻²) de réduction de l'oxygène sur une électrode à disque tournant (EDT). Le lien entre ces deux paramètres est donné par l'équation de Levich (IV-16) [30].

¹ Ces deux méthodes ont également été testées dans notre étude mais n'ont donné lieu à aucun résultat à cause de la rapide évolution de la surface du platine en milieu alcalin et en présence d'oxygène.

$$i_L = -0,621 n F D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/3} \omega^{1/2} C_{O_2} \quad (IV-16)$$

Dans notre étude, nous nous sommes servis du disque de platine de l'EDAT pour déterminer les densités de courant limites de la réaction de réduction de l'oxygène. Par conséquent, nous avons également mesuré le nombre d'électrons échangés lors de l'ORR sur cette même électrode.

Pour se faire, nous avons enregistré des voltampérogrammes de la réduction de l'oxygène à la surface du disque de l'EDAT, alors que dans un même temps, un potentiel constant et anodique est appliqué à l'anneau. Ainsi, si des ions peroxydes sont formés lors de la réaction de réduction sur le disque de l'EDAT, ils sont oxydés à la surface de l'anneau. Durant cette expérience, nous suivons donc le courant d'anneau I_A en fonction du courant de disque I_D . Le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction est calculé d'après l'équation (IV-17), dans laquelle N est le taux de collection de l'EDAT. Il ne dépend que de la géométrie de l'électrode [29] et a été évalué numériquement à 0,2172.

$$n = \frac{4 I_D}{I_D + I_A/N} \quad (IV-17)$$

IV.3.2. Viscosité cinématique η

Les valeurs de viscosité dynamique des électrolytes, à 25°C et à 60°C, n'ont pas pu être mesurées expérimentalement. Elles ont été respectivement déterminées par interpolation et extrapolation des données obtenues dans la littérature [31] (Figure IV-4 et Figure IV-5).

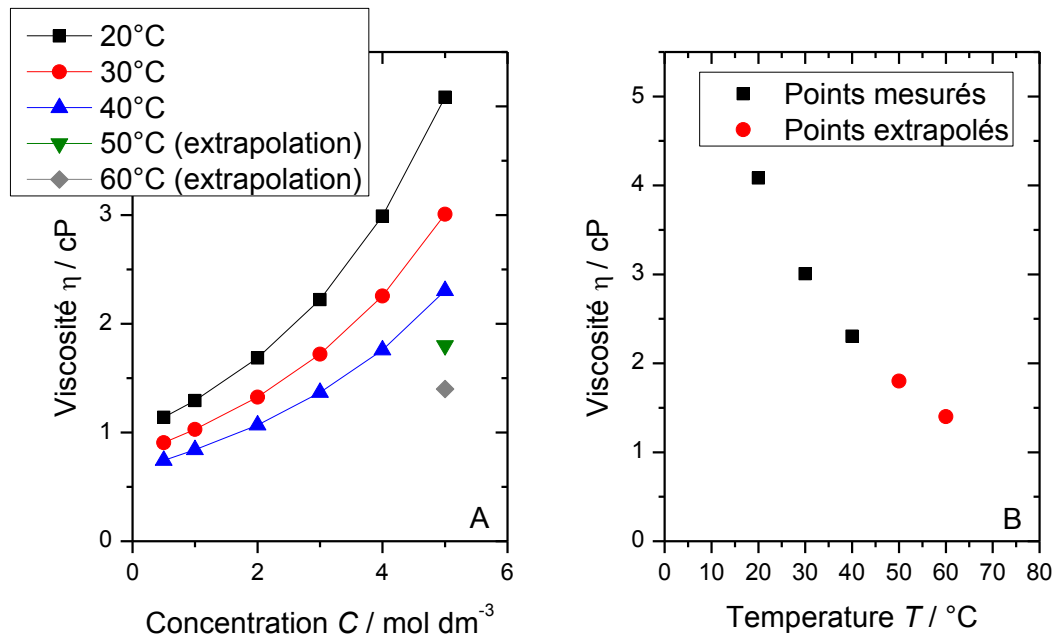


Figure IV-4. Valeur de la viscosité dynamique de LiOH en fonction de (A) la température et (B) la concentration.

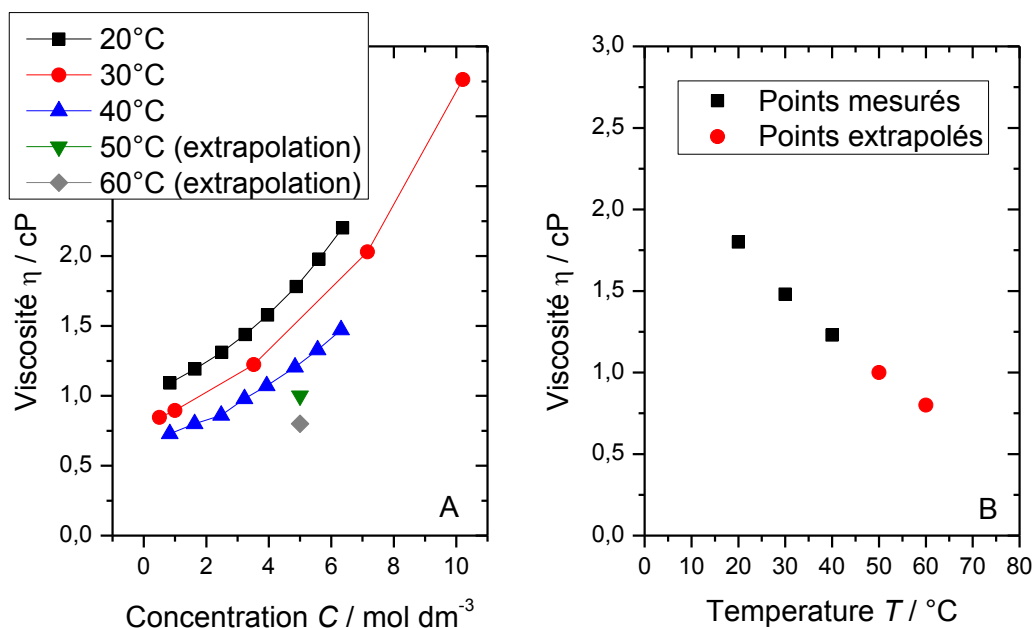


Figure IV-5. Valeur de la viscosité dynamique de KOH en fonction de (A) la température et (B) la concentration.

Un travail similaire a été réalisé pour définir les densités ρ de chacun des quatre systèmes électrolytiques et a permis de déduire les valeurs de viscosité cinématique. Etant donné l'analyse graphique réalisée, nous avons admis une erreur relative de 10% sur les valeurs de viscosité cinématique. L'ensemble des grandeurs physiques est récapitulé dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Récapitulatif des paramètres d'électrolytes déterminés à 25°C et 60°C pour une concentration de 5 mol dm⁻³.

Electrolyte	Température T / °C	Viscosité dynamique η / cP	Densité ρ / kg dm ⁻³	Viscosité cinématique ν / cm ² s ⁻¹
LiOH 5 M	25	3,3	1,11	$3,0 \cdot 10^{-2}$
KOH 5 M		1,6	1,22	$1,4 \cdot 10^{-2}$
LiOH 5 M	60	1,4	1,10	$1,3 \cdot 10^{-2}$
KOH 5 M		0,8	1,19	$0,7 \cdot 10^{-2}$

IV.3.3. Nombre d'électrons échangés n

Les mesures, présentées Figure IV-6, ont été réalisées avec une vitesse de balayage en potentiel de 1 mV s^{-1} au disque et nous avons appliqué un potentiel constant de $0,35 \text{ V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$ à l'anneau. Le potentiel de l'anneau a été défini à partir d'une mesure de voltampérométrie cyclique, et correspond à un potentiel d'électrode maximal pour lequel aucun dégagement d'oxygène n'est enregistré. A ce potentiel, l'oxydation des ions HO_2^- est quantitative et instantanée. Les courants mesurés au disque ont également été corrigés du phénomène de réduction des oxydes de platine en surface². Les données statistiques ont été obtenues sur dix mesures.

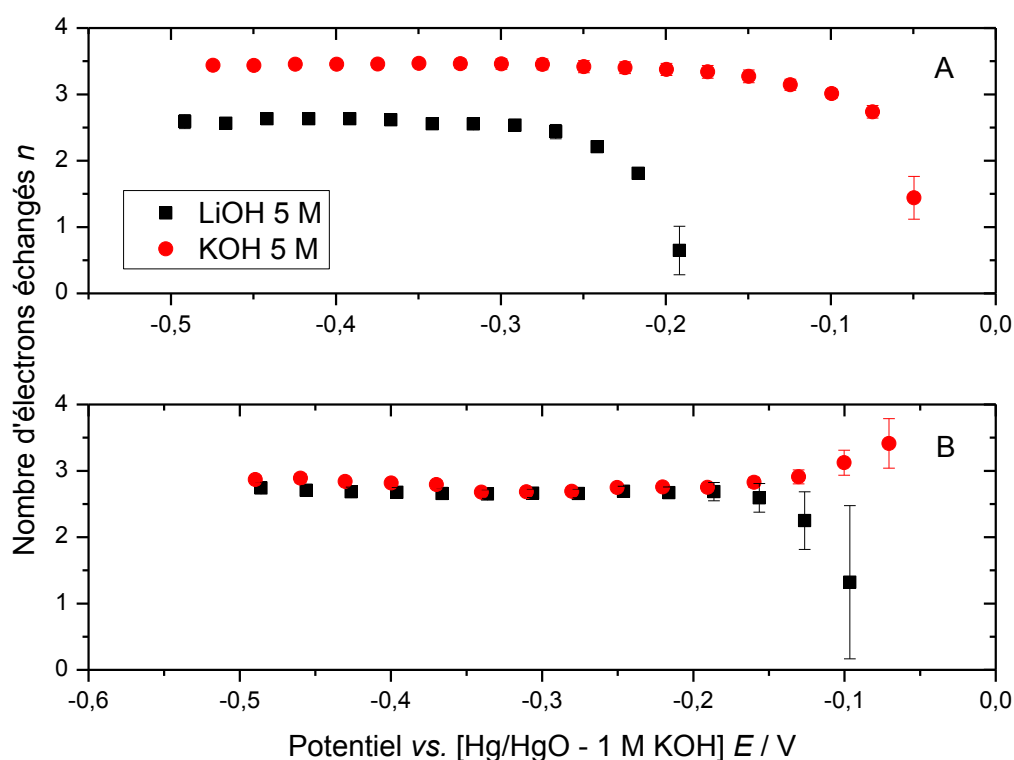


Figure IV-6. Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction d'oxygène sur le disque de platine ; $T = 25^\circ\text{C}$ (A) et à 60°C (B) ; $v_b = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Pa}$; potentiel appliqué à l'anneau égal à $0,35 \text{ vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$; chute ohmique compensée ; données statistiques obtenues sur dix mesures.

Nous pouvons constater que les mesures à faible potentiel sont relativement imprécises et s'expliquent par de faibles courants d'électrode, que ce soit au disque ou à l'anneau de l'EDAT. Par conséquent, elles n'ont que peu de signification physique et nous ne prendrons en considération que les valeurs de palier, entre *ca.* - 0,2 et - 0,5 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] pour LiOH 5 M et entre *ca.* - 0,25 et - 0,5 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] pour KOH 5 M.

² Ce phénomène participait en moyenne à 50% du courant total mesuré.

A température ambiante, les nombres d'électrons échangés diffèrent suivant la nature de l'électrolyte : nous enregistrons une valeur de 3,3 pour KOH et de 2,5 pour LiOH. Lors de l'élévation de la température du milieu réactionnel, ces différences s'amenuisent : la valeur de 2,5 reste inchangée en milieu LiOH mais celle en milieu KOH chute à 2,5-2,8 selon le potentiel considéré.

A titre de comparaison, Yeager [32] a mis en évidence un mécanisme réactionnel à quatre électrons lors de l'ORR sur platine massif en milieu NaOH 1 M à 25°C. Cependant, d'après Chatenet [2], lors de l'augmentation de la concentration des électrolytes alcalins, la quantité de peroxydes n'est plus négligeable, quelle que soit la température : le nombre d'électrons échangés durant l'ORR, sur platine massif, est par exemple de 2,9 dans un électrolyte de NaOH 11,1 M et à une température de 80°C. Cette diminution du nombre d'électrons échangés peut traduire en fait l'existence d'un mécanisme séquentiel ($2 + 2 e^-$) sur le platine, en milieu alcalin [16, 17], comme en milieu acide [33]. Il est d'ailleurs fort possible qu'un tel mécanisme séquentiel soit aussi pertinent pour d'autres électrocatalyseurs, comme par exemple les oxydes de manganèse [21, 22, 26]. La variation du nombre d'électrons apparents échangés traduirait alors la modification des vitesses relatives des différentes étapes (en fonction du pH et de la température) mises en jeu dans la réduction globale de l'oxygène (vitesses d'étapes de transfert électronique, de décomposition chimique, de transport de matière).

Quoi qu'il en soit, si les données bibliographiques apparaissent en accord avec nos mesures en milieu KOH 5 M, elles ne rendent pas compte du comportement en milieu LiOH. Dans ce dernier, un mécanisme, via la formation de peroxydes, est largement favorisé. Compte tenu des études traitant de la réaction de réduction d'oxygène dans les batteries *lithium-air anhydre* [34-37], la formation de peroxydes de lithium, Li_2O_2 , suivant la réaction (IV-18) est envisageable en milieu LiOH concentré. De surcroît, aucune donnée bibliographique ne nous permet d'affirmer que l'anneau de platine soit adapté pour détecter/oxyder ces espèces. Il n'est donc pas improbable que le nombre d'électrons échangés au cours de l'ORR en milieu LiOH 5 M, déjà faible, ait été surestimé.



L'hypothèse de la formation de Li_2O_2 est par ailleurs corroborée d'après les données thermodynamiques [34, 38] puisque le potentiel standard de la réaction (IV-18) est évalué à - 0,2 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]. De plus, la forte concentration en ions Li^+ dans l'électrolyte pourrait également stabiliser ce type de peroxydes et éviter un mécanisme séquentiel de type [ORR à 2 électrons + décomposition chimique des peroxydes formés], probable en milieu fortement basique [16, 17].

IV.3.4. Diffusivité de l'oxygène D_{O_2}

Lors de la détermination du coefficient de diffusivité de l'oxygène, nous avons soumis l'anneau à un potentiel constant de $-0,4 \text{ V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$ et avons appliqué, après une minute de stabilisation du système, un saut de potentiel au disque à $-0,4 \text{ V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$ (ce potentiel correspond au palier limite de diffusion-convection de l'ORR et signe donc une réaction quantitative limitée uniquement par le transport de matière). L'ensemble des expériences a été réalisé sous une pression d'oxygène égale à 10^5 Pa . Un exemple de la réponse de l'anneau, à un saut de potentiel au disque, est présenté sur la Figure IV-7.

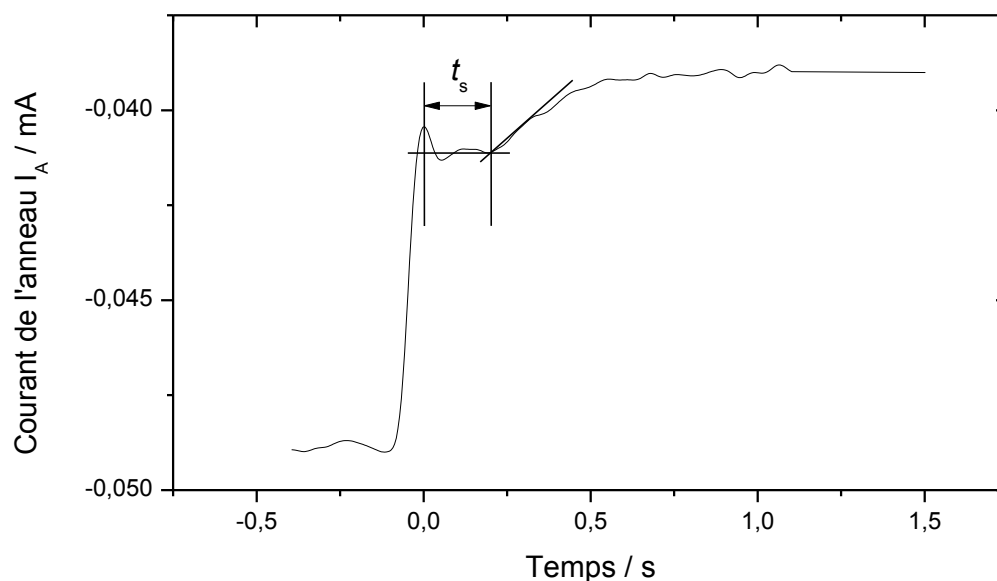


Figure IV-7. Exemple de réponse de l'anneau lors de l'application d'un saut de potentiel au disque ; l'origine des temps correspond à l'imposition du saut de potentiel ; LiOH 5 M ; $T = 25^\circ\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Pa}$; $\omega = 800 \text{ rpm}$.

Comme énoncé par Gan et al. [39], un pic de courant, mesuré sur l'anneau, est repérable et synchrone avec l'application du saut de potentiel au disque de l'EDAT. Le temps de transit t_s est défini par l'intersection de la décroissance du courant et du plateau de courant suivant le pic. Sur l'exemple présenté, le temps de transit est approximativement de $0,2 \text{ s}$.

Nous notons toutefois une diminution du courant précédant l'application du saut de potentiel au disque. Nous pensons qu'il s'agit vraisemblablement d'un problème matériel lié à l'utilisation d'un potentiostat VMP3 lors de la mesure de faibles courants sur des voies couplées³.

Pour chaque électrolyte, huit vitesses de rotation d'électrodes ont été utilisées et chaque expérience a été répétée huit fois à chaque vitesse. Nous avons représenté sur la Figure IV-8 l'évolution du temps

³ Le VMP3 ne possède pas de filtre interne.

de transit pour les différentes valeurs du produit $K \omega^{-1}$. Une modélisation linéaire nous permet d'atteindre la valeur des coefficients de diffusivité de l'oxygène pour chaque système électrolytique.

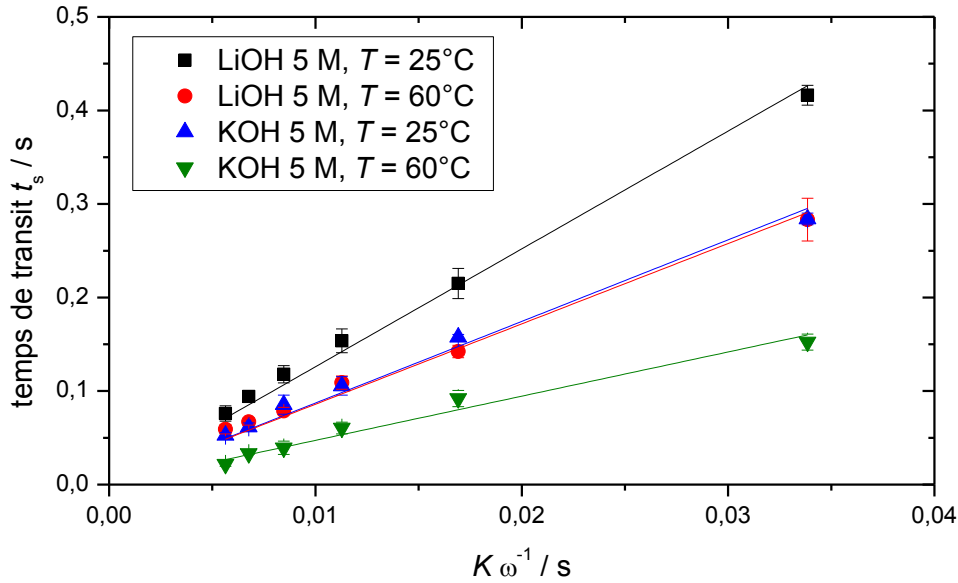


Figure IV-8. Courbes $[t_s - K \omega^{-1}]$ mesurées (symboles) dans différentes conditions avec des électrolytes à 5 mol dm^{-3} ; $P_{O_2} = 10^5 \text{ Pa}$; les droites représentent les modélisations linéaires ayant permis la détermination de la diffusivité de l'oxygène dans les milieux ; données statistiques obtenues sur huit mesures.

En milieu LiOH 5 M, nous avons obtenu respectivement, pour une température de $25^{\circ}C$ et $60^{\circ}C$, $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dans le cas de l'électrolyte de KOH à 5 M, les valeurs sont respectivement de $2,0 \cdot 10^{-5}$ et $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour une température de $25^{\circ}C$ et $60^{\circ}C$. Ces valeurs sont assez proches de celle mesurée par Chatenet [2, 28] en milieu NaOH 1 M à température ambiante : $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ainsi que de celle mesurée à $80^{\circ}C$ à 11,1 M : $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Pour finir, nous avons cherché à quantifier l'incertitude de la mesure à l'aide de la dérivée logarithmique de l'équation (IV-14) :

$$\Delta D_{O_2} / D_{O_2} = 3 \Delta K / K + \Delta v / v + 3 \Delta \omega / \omega + 3 \Delta t_s / t_s \quad (\text{IV-19})$$

En considérant une erreur de 3% sur le paramètre d'électrode K ; une erreur de 10% sur la viscosité cinématique des électrolytes ; une erreur de 0,5% sur la vitesse de rotation de l'EDAT ; et une erreur de 10% sur la détermination des temps de transit (méthode graphique avec un bruit de mesure important) ; l'incertitude, déterminée par l'équation (IV-19) atteint 50% de la valeur des coefficients de diffusion. Bien qu'*a priori* cette valeur apparaisse importante, elle reste proche des incertitudes habituelles pour les coefficients de diffusion (grandeur cinétique) : 20% d'erreur est admis dans l'eau pure [2, 20].

IV.3.5. Concentration d'oxygène en solution C_{O_2}

Nous avons mesuré les densités de courant limite à différentes vitesses de rotation d'électrode afin d'évaluer la solubilité de l'oxygène dans les différents milieux sous une pression d'oxygène égale à 10^5 Pa. Nous avons appliqué un potentiel de - 0,4 V *vs.* [Hg/HgO - 1 M KOH] au disque de l'EDAT, *i.e.* dans la zone de courant limite de diffusion-convection. Les densités de courants ont été relevées après 30 secondes de polarisation afin de limiter l'appauvrissement rapide d'oxygène en solution (sa concentration étant faible) engendré par la cinétique rapide de l'ORR sur platine. Ces valeurs ont été corrigées des blancs sous argon qui correspondent à la réduction des oxydes formés à la surface du platine.

La Figure IV-9 présente les mesures des densités de courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation d'électrode pour chaque électrolyte. D'après les résultats des modélisations linéaires, en milieu LiOH 5 M, nous mesurons respectivement, pour une température de 25°C et de 60°C, $7,0 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ et $4,7 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³. En milieu KOH 5 M, les valeurs de C_{O_2} sont respectivement de $5,4 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ et $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ pour une température de 25°C et 60°C. Ces valeurs sont également cohérentes avec celles déterminées par Chatenet [2, 28] dans le cas d'un électrolyte de NaOH à plusieurs concentrations (1 et 11,1 M) et à plusieurs températures (25 et 80°C). Les valeurs déterminées par Chatenet sont comprises entre $8,35 \cdot 10^{-4}$ et $8,58 \cdot 10^{-6}$.

Nous avons évalué les incertitudes de mesure d'après la dérivée logarithmique de la relation de Levich (équation IV-16) :

$$\Delta C_{O_2}/C_{O_2} = \Delta n/n + 2/3 \Delta D_{O_2}/D_{O_2} + 1/6 \Delta \nu/\nu + \Delta i_L/i_L \quad (IV-20)$$

Nous avons considéré 5% d'erreur sur les valeurs de nombre d'électrons échangés au cours de l'ORR ; 50% sur la valeur de diffusion de l'oxygène ; 10% sur les valeurs de viscosité cinématique ; et 10% sur les mesures de courant limite. L'incertitude atteint ainsi 50% dans le cas des mesures de la concentration d'oxygène dans les différents électrolytes.

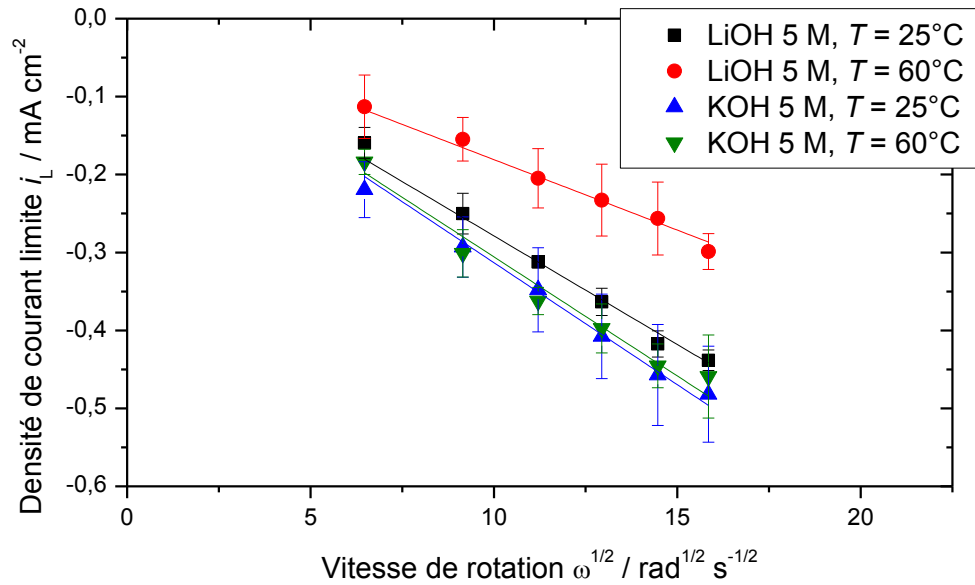


Figure IV-9. Evolution des densités de courant limite mesurées (symboles) en fonction de la vitesse de rotation d'électrode en milieu 5 M à différentes température ; $P_{O_2} = 10^5$ Pa ; $S_{géo} = 0,19$ cm² ; les droites représentent les modélisations linéaires ayant permis la détermination de la concentration en oxygène dans les milieux ; données statistiques obtenues sur huit mesures.

IV.3.6. Récapitulatif des différents paramètres des systèmes électrolytiques

Les différents paramètres, mesurés dans cette partie sur une EDAT constituée de platine massif, sont récapitulés dans le Tableau IV-3. Ils ont été déterminés en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M sous une pression d'oxygène égale à 10^5 Pa et à deux températures : 25°C et 60°C.

Les incertitudes de mesure sur les paramètres de transport de l'oxygène : D_{O_2} et C_{O_2} sont importantes ($\approx 50\%$) mais inévitables à cause de la faible solubilité de l'oxygène dans les milieux, ce qui a engendré de faibles courants de mesure avec un bruit important. Néanmoins, compte tenu des résultats présentés par Chatenet [2], les valeurs des différents paramètres mesurées semblent cohérentes. Par ailleurs, il faut noter qu'aucune donnée n'était disponible dans la littérature avant nos mesures en milieux LiOH ou KOH concentrés.

Tableau IV-3. Récapitulatif des paramètres mesurés dans la partie IV.3 ; $P_{O_2} = 10^5$ Pa.

Température $T / ^\circ\text{C}$	25°C		60°C	
Electrolyte	LiOH 5 M	KOH 5 M	LiOH 5 M	KOH 5 M
Viscosité cinématique $\nu / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$
n	2,5	3,3	2,5	2,8
$D_{O_2} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
$C_{O_2} / \text{mol dm}^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

De manière générale, lors de l'augmentation de la température des électrolytes, une augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène est observée alors que la solubilité de l'oxygène diminue. En outre, quelle que soit la température, la diffusivité de l'oxygène semble être plus grande en milieu KOH alors que la solubilité est supérieure en milieu LiOH.

La plus grande disparité mise en évidence dans cette partie, entre un milieu LiOH 5 M et KOH 5 M, réside dans la différence des nombres d'électrons échangés durant l'ORR, à température ambiante, sur platine massif. Un mécanisme à 2 électrons est largement prépondérant dans le cas de LiOH 5 M alors qu'en milieu KOH 5 M, un mécanisme apparent à 4 électrons semble plus favorisé. En effet, la proportion molaire de HO_2^- formé est de 75% en milieu LiOH 5 M contre 35% en milieu KOH 5 M.

IV.4. Caractérisation des matériaux

IV.4.1. Protocole de fabrication des électrodes

Les poudres de catalyseur MnO_x/C et $\text{Ni-MnO}_x/\text{C}$ utilisées dans notre étude ont été synthétisées par Roche au cours de sa thèse. Des encres ont été préparées avec ces composés selon la séquence suivante ; nous avons homogénéisé sous ultrasons, durant 30 minutes, un mélange contenant 10 mg de poudre de catalyseur avec 0,6 mL d'eau et 0,3 mL d'éthanol. Après ajout de 2 μL d'une suspension de PTFE, le mélange a été homogénéisé durant 15 minutes sous ultrasons.

Pour préparer les électrodes, 10 μL de l'encre ont été prélevés et déposés manuellement sur un embout d'EDT en carbone vitreux. Nous avons pris soin de bien recouvrir l'intégralité de la surface du

carbone vitreux. L'embout a ensuite été traité thermiquement à 180°C sous atmosphère durant 20 minutes, pour faire adhérer la couche au substrat carbone vitreux.

Les dépôts obtenus ont été répartis sur une surface géométrique d'environ 0,12 cm² de l'électrode ; chaque dépôt possède une masse de 0,1 mg de matière totale (mélange de carbone et d'oxydes de manganèse, dopé ou non par le nickel) et une épaisseur voisine de 4 µm. Les densités de courant exprimées dans la suite de l'étude seront données par rapport à la valeur de surface géométrique de l'électrode : 0,12 cm².

Préalablement aux mesures électrochimiques, nous avons fait subir aux électrodes une série de 20 cycles de voltampérométrie entre un potentiel de 0,1 et - 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] à 1 mV s⁻¹. Comme Roche l'a souligné [15], cette séquence permet de stabiliser le comportement de la couche d'oxydes de manganèse.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées par voltampérométrie linéaire de 0,1 à - 0,5 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] suivant une séquence précise dont les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- Vitesse de rotation d'électrode de 400 rpm : mesure à une vitesse de balayage de 0,1 mV s⁻¹ puis à 5 mV s⁻¹ ;
- Vitesse de rotation d'électrode de 900 rpm : mesure à une vitesse de balayage de 0,1 mV s⁻¹ puis à 5 mV s⁻¹ ;
- Vitesse de rotation d'électrode de 1600 rpm : mesure à une vitesse de balayage de 0,1 mV s⁻¹ puis à 5 mV s⁻¹ ;
- Vitesse de rotation d'électrode de 2400 rpm : mesure à une vitesse de balayage de 0,1 mV s⁻¹ puis à 5 mV s⁻¹ ;
- Vitesse de rotation d'électrode de 400 rpm : mesure à une vitesse de balayage de 0,1 mV s⁻¹ puis à 5 mV s⁻¹.

Pour des raisons expérimentales, aucun temps d'attente au potentiel initial (0,1 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]) n'a été imposé. Toutefois, nous avons supposé que le temps passé en oxydation entre 0,1 et 0 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] durant le balayage en potentiel était suffisant pour réoxyder les oxydes de manganèse. Ces temps sont respectivement de 1 000 et 20 s pour une vitesse de balayage en potentiel de 0,1 et 5 mV s⁻¹.

La dernière mesure, à une vitesse d'électrode de 400 rpm, a permis de s'assurer de la bonne stabilité physico-chimique de la couche au cours de l'ensemble de la séquence expérimentale.

L'ensemble de ces expériences électrochimiques a été mené sous un flux d'oxygène pur (bulle à bulle en solution) à une pression de 10^5 Pa. Les catalyseurs étant de bons matériaux d'insertion, nous avons, après l'ensemble des expériences énoncées ci-dessus, caractérisé le comportement des électrodes sous argon pur. Les données qui seront présentées dans la suite de l'étude ont toutes été corrigées des phénomènes capacitifs d'insertion, mesurés sous argon. Un exemple de correction est présenté sur la Figure IV-10.

IV.4.2. Comportement des catalyseurs en régime quasi-stationnaire

Un exemple de faisceau de courbes électrochimiques, mesurées à différentes vitesses de rotation d'électrode, est présenté sur la Figure IV-10.

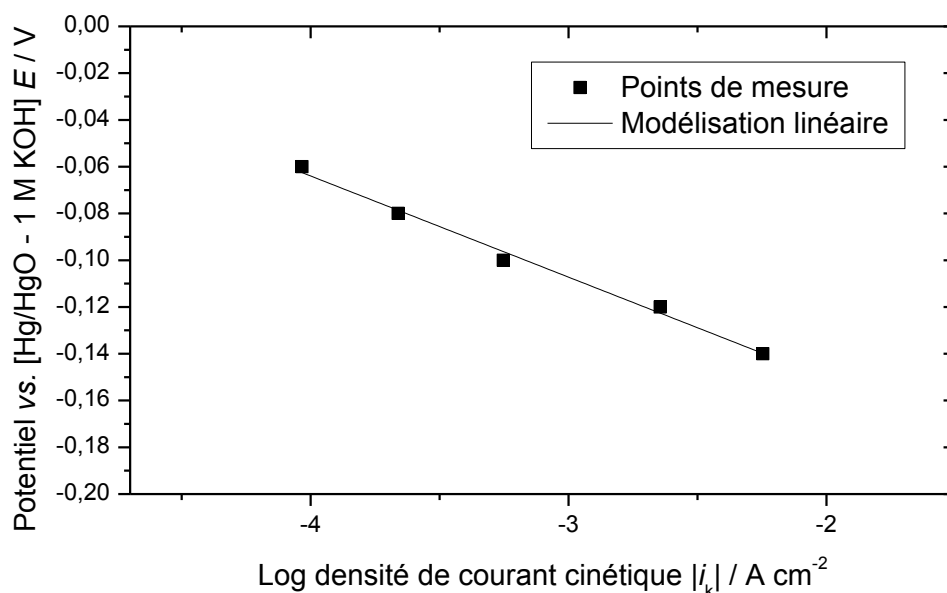
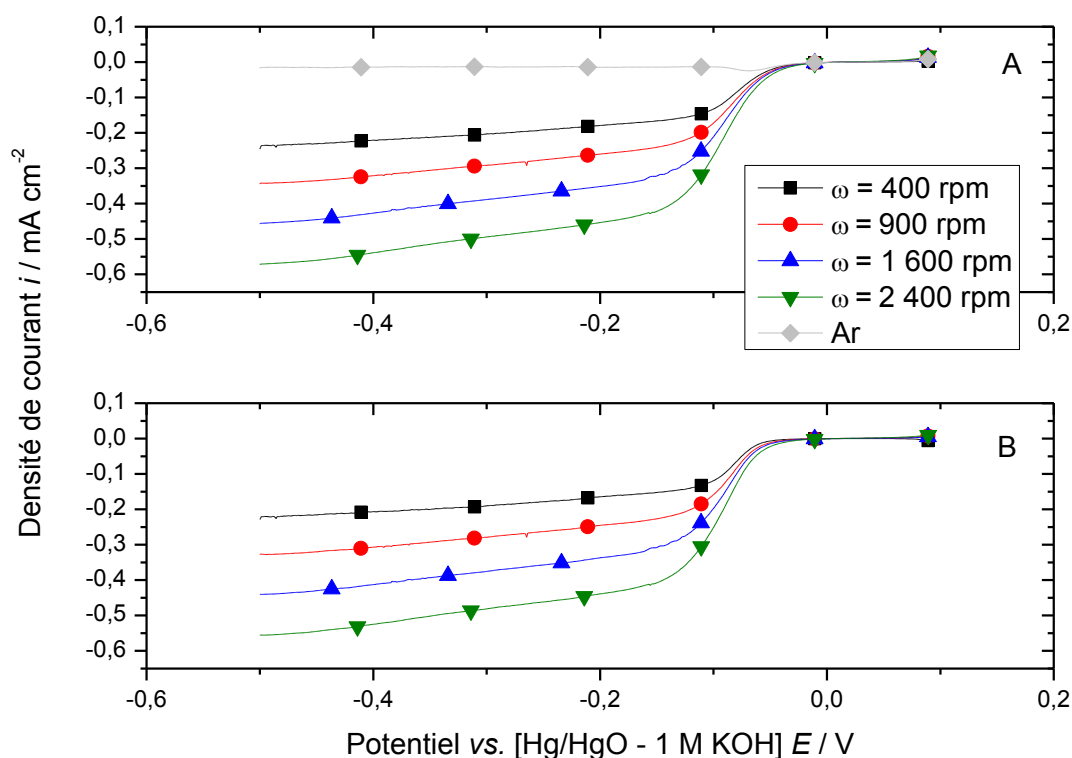
Dans le cas de nos expériences, réalisées avec un transport de matière limitant, la densité de courant globale i mesurée sur l'EDT peut être détaillée suivant l'équation (IV-21) [40]:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_L \quad (IV-21)$$

Avec i_k , la densité de courant cinétique ; et i_L la densité de courant limite de diffusion qui est exprimée par l'équation de Levich⁴ (IV-16).

Pour s'affranchir de la limitation par diffusion-convection en solution, et n'obtenir que le terme purement cinétique, caractéristique du catalyseur, nous avons procédé à une correction par la méthode de Koutecky-Levich [40, 41]. La Figure IV-11 montre la représentation de Tafel, du potentiel d'électrode E en fonction de la densité de courant cinétique $|i_k|$ du catalyseur Ni-MnO_x/C, déterminée après le traitement des données de la Figure IV-10.

⁴ Nous avons négligé la limitation par diffusion au sein de la couche catalytique, ce qui se justifie par la faible épaisseur des dépôts (4 μ m) et les faibles courants mesurés [2, 17].



L'ensemble des différents paramètres cinétiques, mesurés sur les deux catalyseurs en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M, est récapitulé dans le Tableau IV-4.

Les densités de courant cinétique $|i_k|$ ont été évaluées pour une surtension de réduction d'oxygène égale à $-0,37 \text{ V}^5$, et rapportées à la masse de matière active de catalyseur, *i.e.* les oxydes de manganèse. Toutefois, nous n'avons pas souhaité spécifier les densités de courant rapportées à la surface active des composés puisque ces valeurs sont difficilement mesurables pour des oxydes nanométriques [15, 42]. Il s'agit d'un traitement des données courant lors d'une telle étude et il se justifie par le fait que l'activité du carbone dans le processus de l'ORR est classiquement négligeable par rapport à celle des oxydes de manganèse.

Nous remarquons tout d'abord que les potentiels de demi-vagues sont inférieurs dans le cas de l'utilisation d'un électrolyte à base de LiOH. Ces valeurs, déterminées par rapport à l'électrode de référence [Hg/HgO - 1 M KOH], ne tiennent pas compte d'un décalage de -50 mV du potentiel standard de l'ORR en milieu KOH 5 M par rapport au milieu LiOH 5 M (dû à la différence du pH de ces solutions). En conséquence, les surtensions d'activation de la réaction sont en réalité inférieures : après correction de l'effet du pH, la surtension d'activation est inférieure d'environ 35 mV dans l'électrolyte à base de KOH.

Les valeurs de densité de courant cinétique, pour une surtension donnée, confirment cette observation et dénotent aussi un accroissement des performances avec le pH de l'électrolyte. Ce point est en accord avec les constatations de Roche [15] dans des milieux plus dilués.

Tableau IV-4. Paramètres cinétiques mesurés sur les différentes poudres catalytiques dans les deux milieux électrolytiques ; $T = 25^\circ\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

Electrolyte	Catalyseur	Potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] / mV	Pente de Tafel $ b $ / mV dec ⁻¹	Densité de courant, rapportée à la masse d'oxydes de manganèse, pour une surtension de $-0,37 \text{ V}$ $ i_k $ / A g ⁻¹
LiOH 5 M	MnO _x /C	- 55	48	3,4
	Ni-MnO _x /C	- 90	44	4,3
KOH 5 M	MnO _x /C	- 72	46	40,6
	Ni-MnO _x /C	- 108	43	41,6

⁵ Notre étude étant focalisée sur l'impact des ions lithium sur la réaction de réduction de l'oxygène, la variation de pH dans les électrolytes a été prise en considération. Cette surtension de $-0,37 \text{ V}$ équivaut à une mesure du courant cinétique à 0 V vs. [ENH] dans un électrolyte LiOH 5 M.

En revanche, contrairement aux observations faites par Klápšte et al.[43], lors de l'étude de ces mêmes catalyseurs, le dopage des oxydes de manganèse par le nickel a eu pour effet de décaler les potentiels de demi-vague vers les potentiels cathodiques.

Au niveau des densités de courant cinétique, bien que les oxydes de manganèse dopés par le nickel demeurent plus performants que les oxydes non dopés quel que soit l'électrolyte, nous pouvons constater que les différences de performances entre les deux catalyseurs s'amenuisent en milieu KOH 5 M, *i.e.* dans l'électrolyte possédant le pH le plus important. Cette observation pourrait témoigner d'une influence moindre du pH sur la cinétique de l'ORR mesurée sur les oxydes de manganèse dopés par le nickel.

IV.4.3. Influence du carbone sur les performances catalytiques de l'ORR

Roche a démontré que le carbone Chezacarb, malgré sa grande surface spécifique, n'avait pas de contribution marquée sur la cinétique de l'ORR dans les gammes de potentiel utilisées lors de son étude, *i.e.* pour des surtensions de réaction inférieures à 500 mV, en solution « diluée » de KOH. Les électrolytes de notre étude étant plus concentrés, nous avons aussi tenu à vérifier cette observation.

La Figure IV-12 montre que dans le cadre de l'étude des électrolytes LiOH 5 M et KOH 5 M, il n'est pas possible de négliger les propriétés catalytiques du carbone vis-à-vis de l'ORR. Ces mesures vont également dans le sens de la littérature qui dénote une augmentation du nombre de sites actifs à leur surface lors de l'augmentation de pH [2].

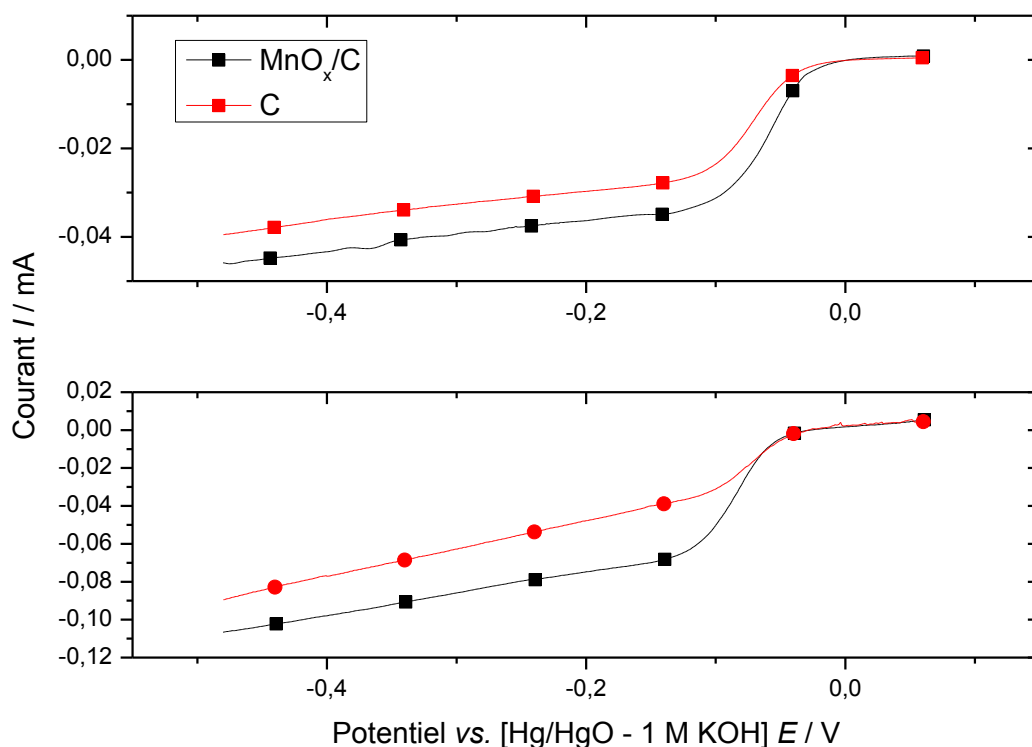


Figure IV-12. Comparaison des comportements électrochimiques du carbone Chezacarb et du catalyseur MnO_x/C lors de l'ORR en milieu concentré ; LiOH 5 M (haut) et KOH 5 M (bas) ; $v_b = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\omega = 1\,600 \text{ rpm}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Pa}$; chute ohmique, insertion protonique et limitation par la diffusion de l'oxygène compensées.

En conséquence, dans notre étude, l'utilisation de la masse des oxydes de manganèse n'est pas totalement pertinente pour rapporter les performances des composés; en effet, le carbone, lui-même, catalyse l'ORR. Le potentiel de début de réaction sur le Chezacarb est identique en milieu KOH 5 M, et celui en milieu LiOH 5 M n'est que légèrement décalé vers le domaine cathodique, comparativement à MnO_x/C . Finalement, la différence la plus notable reste une valeur plus faible de courant limite pour le carbone, signe que les oxydes de manganèse permettent d'orienter le mécanisme de l'ORR via un échange de quatre électrons. L'ORR produirait alors des ions HO_2^- sur les particules de carbone puis ces ions seraient soit décomposés soit directement réduits sur les oxydes de manganèse ; ces derniers étant en effet connus pour posséder de telles propriétés [1, 15].

Ainsi, les densités de courant doivent être rapportées à la masse totale de la couche catalytique (carbone et oxydes de manganèse) afin d'être représentatives des propriétés catalytiques des composés. Les masses totales, des couches catalytiques, étant identiques pour l'ensemble des caractérisations (0,1 mg), nous donnerons seulement les valeurs de densité de courant cinétique rapportées à la surface géométrique des dépôts ($0,12 \text{ cm}^2$).

Le carbone Chezacarb étant un carbone particulier de part sa grande surface spécifique, nous avons également caractérisé un carbone plus courant : le Vulcan XR72C dont la surface spécifique est moins développée ($250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Les paramètres cinétiques obtenus sont présentés dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Paramètres cinétiques mesurés sur les différents composés dans les deux milieux électrolytiques ; $T = 25^\circ\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

Electrolyte	Composé	Potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] / mV	Pente de Tafel $ b $ / mV dec ⁻¹	Densité de courant cinétique $ i_k $ mesurée à une surtension de - 0,37 V / mA cm ⁻²	Produit $n K_K$ / ua.
LiOH 5 M	Vulcan	- 114	52	0,06	2,6
	Chezacarb	- 69	45	0,63	2,3
	MnO _x /C	- 55	48	0,56	3,2
	Ni-MnO _x /C	- 90	46	0,35	2,9
KOH 5 M	Vulcan	- 93	47	1,2	3,7
	Chezacarb	- 67	42	15,8	2,9
	MnO _x /C	- 72	46	6,7	6,1
	Ni-MnO _x /C	- 108	43	3,5	6,9

Les résultats sont univoques, que ce soit en milieu KOH ou LiOH, le carbone Chezacarb est plus performant que les composés contenant des oxydes de manganèse pour une surtension de réaction de 370 mV : les oxydes de manganèse semblent être désactivés dans nos conditions expérimentales. Compte tenu de l'importance capitale de l'insertion protonique dans les oxydes, *cf.* partie IV.2.3.1, il se pourrait que la faible activité de l'eau, source des protons lors des réactions d'insertion (*cf.* réactions IV-7 et IV-11), en soit la cause. Même si la déprotonation de l'eau est un phénomène bien connu, il est probablement nécessaire d'atteindre un certain seuil de surtension pour que cette déprotonation advienne de manière quantitative, ce qui n'aurait pas pu être atteint dans nos conditions de potentiel.

Les composés Ni-MnO_x/C et MnO_x/C étant largement constitués de Chezacarb (environ 80% en masse), nous expliquons les différences de performance par un impact du procédé de fabrication sur

les propriétés des particules de carbone : le traitement oxydant, par KMnO_4 , a probablement et considérablement modifié les groupements oxygénés à leurs surfaces.

Cette hypothèse a par ailleurs été mise en évidence par Swiatkowski et al. [44] en milieu basique. Leur étude met en évidence deux phénomènes : les carbones s'oxydent plus facilement, par voie électrochimique, lorsqu'ils ne se sont pas pré-oxydés ; les espèces oxygénées, formées à la surface du carbone par voie électrochimique, se réduisent plus facilement lors de l'utilisation de carbones non soumis à un prétraitement oxydant. Dans le cadre de l'ORR, nous interprétons ces résultats par le fait qu'une fois réduit, les groupements oxygénés de surface deviennent les sites d'adsorption privilégiés de l'oxygène moléculaire. De plus, la structure de ces nouveaux groupements oxygénés (sites réduits sur lesquels se fixe l'oxygène moléculaire) pourrait également être différente et faciliterait leur réduction : les groupements oxygénés, non prétraités, catalyseraient donc mieux la réduction de l'oxygène.

Les différences de performances entre le Vulcan et le Chezacarb pourraient aussi s'expliquer par une présence initiale de groupements oxygénés différents ainsi que par une surface active moins importante (dans le cas du Vulcan).

La comparaison des valeurs de densité de courant cinétique montre une grande différence de performance (facteur 20) entre les mêmes carbones testés en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M. Il pourrait s'agir d'un double effet : (i) le premier serait celui d'un pH de solution plus important en milieu KOH 5 M qui aurait artificiellement augmenté le nombre de sites actifs à la surface du carbone ; (ii) le second serait un effet des ions Li^+ qui stabiliseraient les groupements oxygénés à la surface des carbones. En effet, en milieu alcalin, les carbones sont naturellement recouverts de sites carboxyliques déprotonés et possèdent une charge négative [45]. Cette hypothèse est cohérente avec l'interprétation précédente fondée sur l'étude de Swiatkowski et al. [44] : puisqu'une telle stabilisation décalerait le potentiel de réduction des oxydes de surface vers les domaines cathodiques. Cela pénaliserait ainsi l'adsorption de l'oxygène moléculaire mais stabiliserait également les intermédiaires de réaction de l'ORR sur le carbone (peroxydes), cf. Tableau IV-1. Les surtensions de la réaction de dégagement d'oxygène seraient ainsi grandement accrues en milieu LiOH.

Cependant, dans le cas de MnO_x/C et $\text{Ni-MnO}_x/\text{C}$, les différences de performance sont plus limitées suivant l'électrolyte utilisé (facteur 10). Etant donné que les ratios, entre les performances des carbones, sont approximativement constants entre le milieu LiOH 5 M et KOH 5 M, il est donc possible que le blocage des sites actifs sur les oxydes de manganèse (via le manque d'insertion protonique) soit moins prononcé en milieu LiOH 5 M qu'en milieu KOH 5 M. Ce résultat est par ailleurs confirmé par les potentiels de début de réaction visibles sur la Figure IV-12 (identiques en

milieu KOH 5 M et décalés dans le domaine anodique pour MnO_x/C en milieu LiOH 5 M). Nous vérifierons ce point dans la partie IV.4.4 en étudiant les phénomènes capacitifs engendrés lors de l'ORR.

Nous avons également donné la valeur du produit $n K_K$ obtenue lors de la correction de la diffusion de l'oxygène en solution par la méthode de Koutecky-Levich. Il s'agit du produit du nombre d'électrons échangés au cours de l'ORR n et d'une constante K_K ne dépendant que des paramètres électrolytiques [40, 41]. Comme cette détermination est peu précise [15], nous ne raisonnerons que de manière qualitative sur ces valeurs en considérant que le nombre d'électrons échangés sur les carbones est proche de 2, *cf.* partie IV.2.3.2.

En milieu KOH, les nombres d'électrons échangés sont nettement supérieurs à 2 lors de l'utilisation d'oxydes de manganèse dopés ou non par le nickel. Ces catalyseurs pourraient donc ne pas être totalement inactifs d'un point de vue (électro)chimique et auraient notamment favorisé la décomposition chimique et/ou la réduction électrochimique des anions HO_2^- , ce qui est une propriété classiquement admises pour les oxydes de manganèse [21, 22, 26]. En revanche, les comportements en milieu LiOH diffèrent : les nombres d'électrons échangés, lors de l'utilisation de catalyseurs, sont proches de ceux enregistrés sur les carbones. De plus, puisque l'étude des courants cinétiques tend à montrer que les oxydes de manganèse, comparativement au carbone seul, ont une influence plus prononcée sur l'ORR en milieu LiOH qu'en milieu KOH, cette observation recoupe avec celle faite lors de l'étude des paramètres de transport sur platine massif, *cf.* partie IV.3.3. Il est donc bien envisageable de former Li_2O_2 en tant que produit de réaction⁶, et sa décomposition chimique ou sa réduction électrochimique ne serait que faiblement catalysé par les oxydes de manganèse. Li_2O_2 se décomposerait éventuellement par la suite en solution, au contact de l'eau.

Pour finir, les pentes de Tafel b mesurées sont proches de 45 mV dec^{-1} . Elles sont en accord avec l'étude de Appleby et Marie [46] dans laquelle des pentes de Tafel ont été mesurées sur différents carbones en milieu KOH 6 M. Cette étude relate également l'influence de grandes surface spécifiques sur la diminution des valeurs absolues des pentes de Tafel, et explique ainsi les valeurs, légèrement supérieures (en valeur absolue), obtenues pour le Vulcan.

IV.4.4. Phénomènes capacitifs

⁶Nous essayerons d'identifier sa présence par des mesures de DRX sur des cathodes à air commerciales possédant de grandes surfaces projetées, *cf.* IV.5.

A l'instar des résultats de l'étude de Roche [15], nous avons confirmé que l'insertion protonique dans les oxydes de manganèse est capitale pour assurer la catalyse de l'ORR. Ainsi, dans cette partie, nous allons étudier les phénomènes purement capacitifs des électrodes par la comparaison des courbes mesurées à une vitesse de balayage en potentiel de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ (et corrigées sous argon) et à 5 mV s^{-1} à une même vitesse d'électrode. La réponse en courant obtenue, par ce traitement des données, ne contient donc que la partie capacitive du système.

Avant toute chose, nous avons pu vérifier que les résultats obtenus sont globalement indépendants de la vitesse de rotation de l'électrode, Figure IV-13. Le pic de réduction correspond vraisemblablement à la réduction des groupements oxygénés à la surface du Chezacarb [44]. Son évolution d'un cycle à l'autre résulte probablement d'un phénomène de « vieillissement » de l'électrode dans nos conditions opératoires, *i.e.* de l'augmentation de la surface de carbone oxydée.

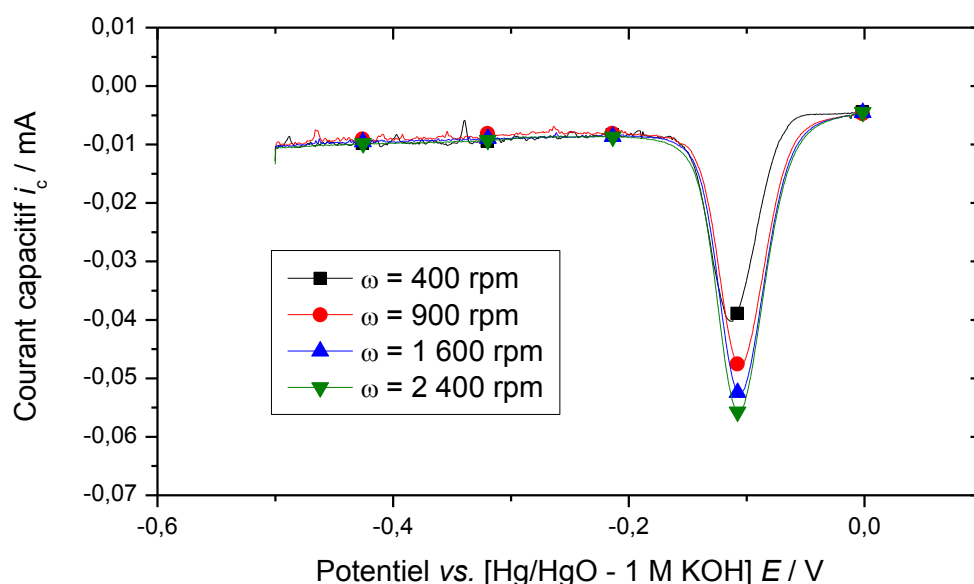


Figure IV-13. Evolution du courant capacitif mesuré sur la carbone Chezacarb en milieu LiOH 5 M en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode ; $T = 25^\circ\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

La réponse de chaque système (composé catalytique / électrolyte) est donnée à la Figure IV-14 pour une vitesse de rotation ω égale à 1 600 rpm. Tous les votampérogrammes sont constitués de deux parties : un pic de réduction pour de faibles surtensions d'électrode et un *palier* de courant capacitif pour des surtensions plus importantes.

Comme nous venons de le mentionner, le pic de réduction correspond à la réduction des sites oxygénés à la surface du carbone ; il peut aussi rendre compte de l'insertion protonique dans le cas de l'étude de MnO_x/C et de $\text{Ni-MnO}_x/\text{C}$. Cependant, l'étude des phénomènes capacitifs dans cette zone des courbes électrochimiques ne nous paraît pas judicieuse, comme nous le verrons plus loin.

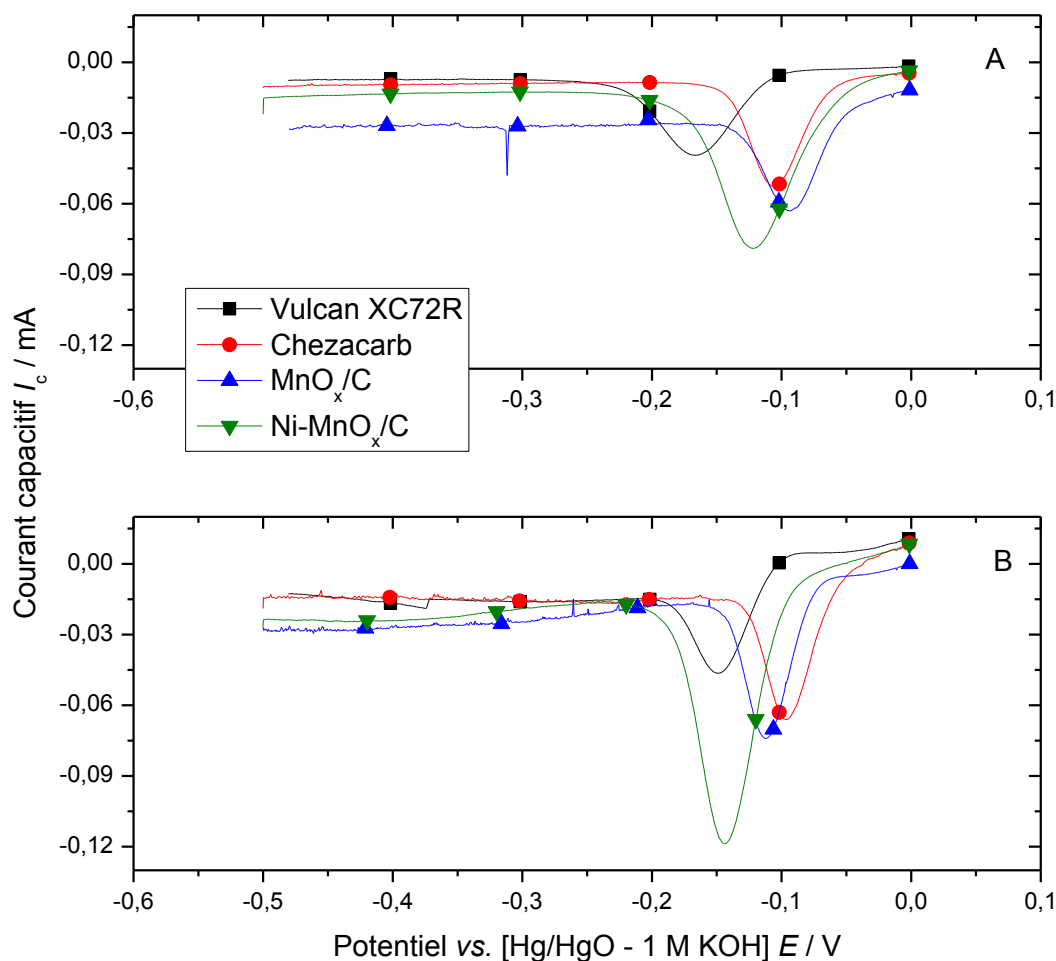


Figure IV-14. Comparaison des comportements capacitifs des composés en milieu LiOH 5 M (A) et en milieu KOH 5 M (B) ; $T = 25^\circ\text{C}$; $\omega = 1\,600\text{ rpm}$; $P_{O_2} = 10^5\text{ Pa}$.

La seconde partie de la réponse capacitive des électrodes est, quant à elle, purement liée à la double couche électrochimique puisque les phénomènes faradiques sont indépendants de la vitesse de balayage en potentiel. Dans cette zone, la valeur du courant I_c est donc directement proportionnelle à la surface active de l'électrode, via la valeur de la capacité de double couche, lors de la réduction de l'oxygène [47]. Toutefois, une comparaison directe des résultats ne pourra se faire que pour un même électrolyte puisque la valeur du courant de double couche électrochimique est elle-même dépendante de la nature des ions en solution.

Sur les voltampérogrammes de la Figure IV-14, nous pouvons immédiatement constater que les paliers sont identiques pour le Chezacarb et Vulcan, pour un électrolyte fixé. Cette observation est assez

surprenante car un décalage était attendu, étant donné les surfaces spécifiques des carbones déterminées par BET. Dans le cas d'électrode très rugueuse, Trasatti et Petrii [47] ont néanmoins indiqué que notre technique de détermination de la surface active peut écranter les parties les moins accessibles des électrodes. Cette explication concorde avec la répartition de la porosité des particules de carbone : la majeure partie de la surface totale (mesurée par BET) est contenue dans la structure interne des particules de carbone [45], *i.e.* dans leur microporosité [44].

En ce sens, cette évaluation de la surface, par détermination de la capacité de la double couche électrochimique, pourrait être finalement plus représentative de la surface électrochimiquement active des composés. En effet, après avoir diffusé dans la couche de diffusion, l'oxygène en solution réagit probablement avec les sites les plus accessibles du carbone. L'ORR se déroulerait donc préférentiellement à la surface du carbone plutôt que dans sa microstructure⁷.

Les variations de performance entre le Vulcan et le Chezacarb seraient donc probablement induites par une différence de groupements fonctionnels oxygénés à leurs surfaces. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de l'étude de Swiatkowski et al. [44] puisqu'il est possible d'apercevoir un décalage du pic de réduction des espèces oxygénées vers des domaines plus cathodiques, dans le cas du Vulcan (quel que soit l'électrolyte). Etant plus stables, les espèces à la surface du Vulcan nécessitent une énergie supplémentaire pour être réduites, limitant les sites d'adsorption de l'oxygène moléculaire. Ces surtensions expliquent par conséquent ses plus faibles propriétés catalytiques. Néanmoins, l'étude de la littérature dans ce domaine ne nous permet pas de préciser la nature exacte de ces groupements de surface [18].

En milieu KOH 5 M, les valeurs de courant capacitif mesurées pour MnO_x/C et $\text{Ni-MnO}_x/\text{C}$, après le pic de réduction, sont initialement identiques à celles mesurées sur les carbones puis augmentent progressivement. En revanche, en milieu LiOH 5 M, le palier de courant capacitif est directement établi après le pic de réduction ; sa valeur est toujours supérieure à celle mesurée pour les carbones seuls.

Sur la base de ces observations, nous estimons que l'insertion protonique n'a pas pu se produire en milieu KOH 5 M, ou alors à une amplitude très restreinte, au moment du pic de réduction à cause d'une trop faible activité de l'eau. Lors de la mesure des densités de courant cinétique à une surtension de - 370 mV, les oxydes de manganèse sont ainsi majoritairement à l'état d'oxydation 4 et ne peuvent pas plus catalyser l'ORR.

⁷ Cette analyse justifie le choix de ne pas considérer l'intensité du pic de réduction pour l'étude des phénomènes capacitifs. Comme chaque expérience de voltampérométrie débute par une période d'oxydation, la surface du carbone contenue dans sa microstructure est préalablement oxydée. Elle contribue ainsi à augmenter l'intensité du pic de réduction mais sans pour autant participer à l'ORR.

L'augmentation des courants capacitifs, durant les *paliers*, aurait pu avoir été causée par l'insertion de proton dans les oxydes de manganèse grâce à un potentiel d'électrode plus important et ayant permis la déprotonation de l'eau. Toutefois, la nano-structuration des oxydes de manganèse les rend très réactifs et cette explication ne tient pas compte du caractère progressif et peu prononcé de l'augmentation du courant de double couche.

Sur la base des travaux de Zhai et al. [48] et de Xu et al. [49], une seconde hypothèse envisageable est celle de l'insertion de cations K^+ dans la structure des oxydes de manganèse. Les surtensions d'insertion plus importantes se justifieraient alors par la nécessité de modification de la structure cristalline des oxydes de manganèse. De plus, cette possibilité aurait le mérite de justifier le caractère progressif de l'insertion.

En milieu LiOH, les comportements sont totalement différents et nous pensons que la faible taille de des ions lithium leur permet de s'insérer facilement dans les oxydes de manganèse⁸ lors de leur réduction de Mn^{IV} à Mn^{III} [50] ; ceci expliquerait l'établissement d'un palier de courant capacitif immédiatement après le pic de réduction. Bien qu'actifs d'un point de vue électrochimique et permettant l'adsorption d'oxygène moléculaire, ils n'auraient cependant pas catalysé l'ORR d'une façon analogue au phénomène⁹ mis en évidence dans le chapitre III : les ions Li^+ peuvent en effet stabiliser les oxydes de manganèse à l'état d'oxydation 3 et ainsi inhiber les étapes de transition nécessaires à la catalyse de la réaction lors de la réduction de l'oxygène adsorbé.

Une caractérisation par DRX du composé MnO_x/C a été réalisée après un fonctionnement en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M. Toutefois, ces résultats ne nous ont pas aidés à préciser ces phénomènes d'insertion puisque nous n'avons pas pu observer les pics caractéristiques des oxydes de manganèse ; seuls les pics caractéristiques du carbone vitreux (substrat de l'électrode) étaient visibles.

Nous avons récapitulé les valeurs de la capacité de double couche, pour l'ensemble des systèmes testés, dans le Tableau IV-6. Elles ont été mesurées juste après le pic de réduction car elles sont les plus représentatives des états de surface des électrodes à une surtension de réaction de - 370 mV. Les densités de courant cinétique, mesurées précédemment, ont également été normées par rapport aux valeurs de la capacité de double couche. Cependant, ces valeurs et les analyses qui suivent ne sont pas à considérer d'un point de vue quantitatif du fait de l'incertitude portant sur la signification physique de la double couche [47]. De surcroît, nous rappelons que la capacité de la double couche dépend de

⁸ Les cations K^+ possèdent une taille plus importante que les protons et les cations Li^+ , et entraînent une déformation de la structure cristalline des oxydes de manganèse lors de l'insertion.

⁹ Les ions Li^+ stabilisent la phase Ni^{III} et bloquent les transitions (Ni^{III}/Ni^{IV}) nécessaires à la catalyse de l'OER.

l'électrolyte et qu'une comparaison directe des résultats obtenus en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M ne serait pas pertinente.

Tableau IV-6. Valeur de la capacité de la double couche électrochimique mesurée pour l'ensemble des systèmes après le pic de réduction ; la densité de courant cinétique mesurée à -0,37 V est rapportée à cette valeur ; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\omega = 1\,600\text{ rpm}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5\text{ Pa}$.

Electrolyte	Composé	Capacité de double couche $C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$	Activité intrinsèque des sites actifs $ i_k / C_{dl} / ua.$
LiOH 5 M	Vulcan XC72R	13,0	0,4
	Chezacarb	14,3	4,4
	MnO _x /C	41,3	1,5
	Ni-MnO _x /C	23,8	1,5
KOH 5 M	Vulcan XC72R	23,6	5,1
	Chezacarb	24,4	64,9
	MnO _x /C	27,8	24,3
	Ni-MnO _x /C	25,0	13,8

Quel que soit le milieu électrolytique, les résultats obtenus montrent que les sites actifs¹⁰ à la surface du Vulcan sont 10 fois moins performants que les sites actifs à la surface du carbone Chezacarb.

Dans le cas de Ni-MnO_x/C en milieu KOH, compte tenu de la valeur de capacité de double couche, nous supposons que les phénomènes d'insertion dans les oxydes de manganèse n'ont pas eu lieu : seul le carbone a participé à la réaction. Cette supposition nous permet de définir l'impact du traitement oxydant, par KMnO₄, sur le carbone Chezacarb¹¹. Après la procédure de fabrication, le Chezacarb devient 5 fois moins actif vis-à-vis de l'ORR. Cette analyse n'est pas contradictoire avec les résultats précédemment obtenus. Bien que Ni-MnO_x semble favoriser un mécanisme de l'ORR à 4 électrons, rien ne confirme que son influence ne soit pas purement chimique (décomposition des peroxydes). En ce sens, ces oxydes sont électrochimiquement inactifs. Il faut néanmoins noter que, par ce traitement des données, nous surestimons probablement les performances du Chezacarb après le traitement oxydant et donc sous-estimons celles des oxydes de manganèse.

¹⁰ Nous appelons « site actif » un ensemble élémentaire de la surface de l'électrode. Il est composé de carbone et d'oxydes de manganèse, dopés ou non.

¹¹ Nous n'avons pas pu tester l'influence du traitement oxydant sur le carbone Chezacarb par manque de matière première. L'ensemble des composés datant de la thèse de Roche, nous n'étions pas certains de pouvoir retrouver le même lot de carbone.

Puisque les rapports entre l'activité intrinsèque des deux carbones semblent être conservés lors de l'utilisation d'un électrolyte différent (KOH vs. LiOH), nous pouvons estimer que la perte d'activité du Chezacarb lors du procédé de fabrication est également de 5 fois la valeur de son activité initiale en milieu LiOH 5 M : son activité intrinsèque est de 0,9. Nous pouvons ainsi mesurer les activités intrinsèques de MnO_x et de Ni-MnO_x en milieu LiOH 5 M et de MnO_x en milieu KOH 5 M. Ces valeurs sont respectivement de 0,02 ; 0,06 ; et 3,3.

En milieu LiOH 5 M, Ni-MnO_x est donc un catalyseur plus performant que MnO_x mais possède moins de sites actifs à sa surface. Néanmoins, les sites actifs à la surface du Chezacarb, non traité par KMnO_4 , sont 220 et 75 fois plus performants que ceux à la surface de MnO_x et Ni-MnO_x . Les performances des oxydes de manganèse, dans nos conditions expérimentales, ne sont donc dues qu'à des surfaces actives très développées, et ils seraient plutôt impliqués dans le processus de décomposition des ions peroxydes formés.

En milieu KOH 5 M, les sites actifs à la surface de MnO_x sont 20 fois moins performants que ceux à la surface du Chezacarb brut. Si l'on suppose, encore une fois, que les rapports des activités de deux catalyseurs sont conservés lors de la modification de l'électrolyte, ce résultat confirmerait une désactivation partielle des propriétés catalytiques des oxydes de manganèse lors de l'insertion d'ions Li^+ .

Concernant l'impact des ions Li^+ sur les propriétés du carbone, nous avons précédemment supposé qu'ils étaient capables de stabiliser les groupements oxygénés à la surface des carbones. Nous pouvons vérifier cet effet sur la position des pics de réduction observés sur les carbones en milieu KOH 5 M et LiOH 5 M. Dans ces expériences, les pics sont décalés de 60 à 65 mV dans les domaines cathodiques en milieu LiOH (pH des électrolytes pris en considération). Ces décalages expliquent par conséquent, les plus faibles performances catalytiques mesurées sur les carbones en milieu LiOH 5M. Ils tendent également à confirmer que les groupements, préalablement oxygénés, à la surface des carbones deviennent, après réduction, les sites préférentiels d'adsorption de l'oxygène moléculaire.

IV.4.5. Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence l'impact de l'électrolyte sur les propriétés electrocatalytiques des composants des cathodes à air. Dans nos conditions expérimentales, les performances des différentes couches actives testées semblent avoir été induites essentiellement par le carbone. Il s'agit d'un double effet engendré par le pH important des électrolytes.

Le premier est lié à une augmentation du nombre de groupements oxygénés à la surface du carbone. Nous pensons que ces groupements, une fois réduits, deviennent les sites d'adsorption préférentiels de

l'oxygène moléculaire et correspondent aux sites actifs de l'ORR. Bien que nous n'ayons pas pu préciser leurs natures exactes, les oxydants puissants, tels que KMnO_4 ou H_2O_2 , peuvent considérablement les modifier et par conséquent réduire leurs activités catalytiques.

Le second est engendré par la désactivation des oxydes de manganèse due à une faible quantité de protons disponibles en solution. Dans le cas de KOH 5 M, il semble s'agir d'un très faible taux d'insertion protonique à cause de la faible activité de l'eau dans ce milieu et de la difficulté d'insertion des cations K^+ à cause de leur taille importante. Ainsi, les oxydes de manganèse restent majoritairement à l'état d'oxydation 4 et ne permettent pas l'adsorption d'oxygène moléculaire. Dans le cas de LiOH 5 M, l'insertion protonique dans les oxydes semble avoir été facilement compensée par l'insertion de cations Li^+ . Cependant, à l'instar des observations réalisées dans le chapitre III, ces cations Li^+ insérés bloqueraient le mécanisme de catalyse en stabilisant les oxydes de manganèse à l'état d'oxydation 3. Dans les deux cas, le rôle *médiateur* du couple ($\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$), moteur de la bonne électroactivité des oxydes de manganèse vis-à-vis de l'ORR, n'est plus possible, ce qui désactive ces électrocatalyseurs [21].

L'effet des ions lithium semble également avoir influencé les propriétés catalytiques des sites à la surface du carbone. Ces sites initialement chargés négativement auraient été stabilisés par les ions lithium, décalant leur réduction et induisant, de fait, des surtensions de polarisation (cathodique) plus importantes pour permettre l'adsorption d'oxygène moléculaire.

Le dernier point important de cette étude révèle qu'en milieu LiOH 5 M, que ce soit sur platine massif, carbone ou oxyde de manganèse, le mécanisme réactionnel de l'ORR est proche du chemin à 2 électrons. Cette valeur pourrait refléter la formation de Li_2O_2 en tant que produit de décharge de la réaction. Cette hypothèse n'est, par ailleurs, pas en désaccord avec les données thermodynamique du système.

IV.5. Comportement d'une électrode commerciale

IV.5.1. Performance électrocatalytique en régime quasi-stationnaire

Pour finaliser l'étude du comportement des électrodes à air en milieu LiOH saturé, nous avons caractérisé la performance d'une électrode à air commerciale dont les catalyseurs sont des oxydes de manganèse. Elle a été fournie par la société Electric Fuel (*cf.* Annexe A1.2.2) ; la surface géométrique des électrodes étudiées est de $6,25 \text{ cm}^2$.

Bien qu'il soit prévu dans le projet d'utiliser une membrane anionique¹², nous avons préféré effectuer les essais sans cette membrane afin de déterminer l'impact réel des électrolytes sur les performances électrocatalytiques obtenues.

Les courbes de polarisation des électrodes ont été mesurées en régime quasi-stationnaire, à une vitesse de balayage en potentiel de 0,1 mV s⁻¹. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-15 et ont été acquis sous air ambiant à pression atmosphérique.

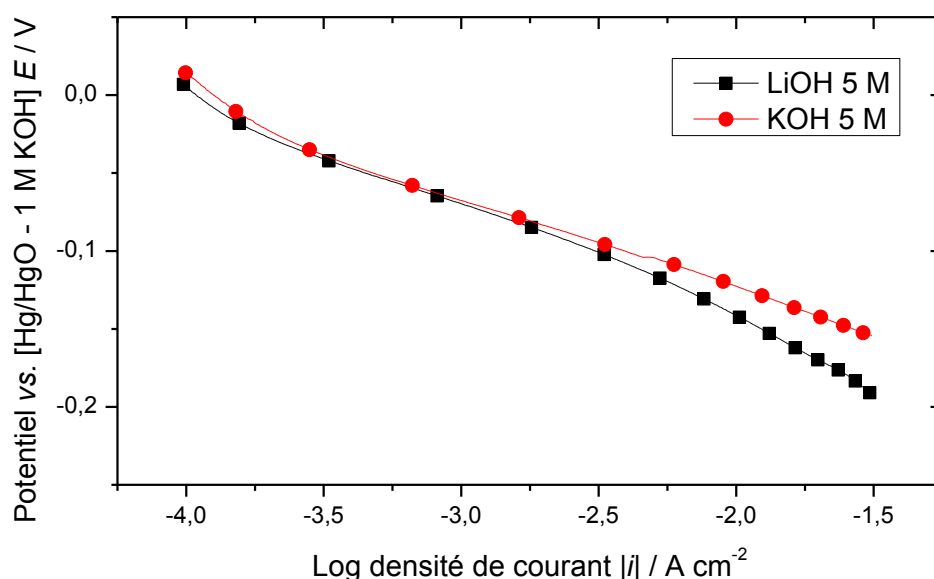


Figure IV-15. Performance électrocatalytique en régime quasi-stationnaire d'une cathode à air commerciale à base d'oxydes de manganèse sous air atmosphérique ; $v_b = 0,1\ mV\ s^{-1}$; $T = 25^\circ C$; $S_{géo} = 6,25\ cm^2$; chute ohmique compensée.

Pour de faibles surtensions d'électrode, les réponses enregistrées sont équivalentes quelle que soit la nature de l'électrolyte. En revanche, nous pouvons constater que les problèmes liés à la diffusion apparaissent plus tôt dans le cas de l'utilisation du milieu LiOH 5 M. Etant donné la similitude des paramètres de transport de l'oxygène dans les deux milieux d'étude, *cf.* partie IV.3, le plus faible courant de diffusion en milieu LiOH 5 M pourrait avoir été provoqué par une différence de mouillabilité de la couche active de l'électrode. Il n'est également pas impossible que d'autres problèmes, impactant le transport de matière, interviennent. En effet, nous ne pouvons pas exclure un « bouchage » de la porosité par la précipitation de Li_2O_2 à forte densité de courant en milieu LiOH saturé, qui est aussi un problème connu dans la technologie *lithium-air anhydre* [37, 51].

¹² Cette membrane a pour objectif de limiter la carbonatation de l'électrode et de l'électrolyte, mais elle permet aussi d'éviter la précipitation de LiOH au sein de l'électrode.

Similairement à l'étude réalisée sur les matériaux catalytiques, la performance offerte en milieu KOH 5 M est supérieure à celle en milieu LiOH 5 M puisqu'il faut tenir compte d'un décalage du potentiel standard de l'ORR d'environ - 50 mV en milieu KOH 5 M. Les densités de courant, mesurées à une surtension de - 370 mV, sont respectivement de 3 et 28 mA cm⁻² en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M. Exception faite du Chezarcarb en milieu KOH 5 M, ces valeurs sont supérieures à celles obtenues dans le cadre de l'étude spécifique des matériaux d'électrodes. Elles indiquent par conséquent la présence d'une couche active d'une épaisseur importante (sur EDT, elle n'était que de 4 µm) et d'un grand nombre de sites actifs (carbone et oxydes de manganèse) par cm² géométrique d'électrode.

Les pentes de Tafel des électrodes ont été évaluées à - 0,65 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]. Cette zone a été arbitrairement définie en supposant que pour des courants de l'ordre de 1 mA cm⁻², la limitation par diffusion peut être négligée. Les valeurs sont respectivement de - 56 mV dec⁻¹ et - 60 mV dec⁻¹ pour KOH 5 M et LiOH 5 M. Elles sont en accord avec celles déterminées sur les matériaux de la couche active et celles énoncées dans la littérature. Leurs valeurs absolues, légèrement supérieures, peuvent s'expliquer par l'utilisation d'un carbone de surface spécifique moins importante que le Chezarcarb et le Vulcan, mais aussi par la possible présence de problèmes de diffusion, plus présents que dans le cas de l'étude sur EDT [52].

Néanmoins, dans les conditions d'application aux systèmes *lithium-air aqueux*, le pH n'influençant pas le potentiel standard de la réaction d'oxydoréduction du lithium, un fonctionnement en milieu KOH 5 M n'apporterait finalement qu'un gain énergétique minime (les courbes de polarisation étant quasiment superposées) pour de faibles densités de courant.

IV.5.2. Caractérisation par DRX

Afin de mettre en évidence la possible formation de Li₂O₂ au cours de l'ORR en milieu LiOH 5 M, nous avons polarisé durant une heure l'électrode à une densité de courant - 10 mA cm⁻². L'électrode a ensuite été brièvement séchée sous argon puis scellée dans un film plastique pour l'isoler de l'air ambiant. La durée totale de l'acquisition est approximativement de trois heures.

Un essai similaire a également été réalisé sur une électrode ayant fonctionné en milieu KOH afin de permettre une comparaison. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-16 ; nous avons déterminé les pics caractéristiques de l'électrode et du film plastique. Le diagramme DRX de l'électrode a été acquis sur une électrode neuve non plastifiée.

Nous constatons tout d'abord l'impossibilité de caractériser les oxydes de manganèse présents dans la couche catalytique de l'électrode. Deux explications sont envisageables : soit ces oxydes sont nanométriques, soit leur présence est faible et le temps de l'analyse a été trop faible pour les mettre en évidence.

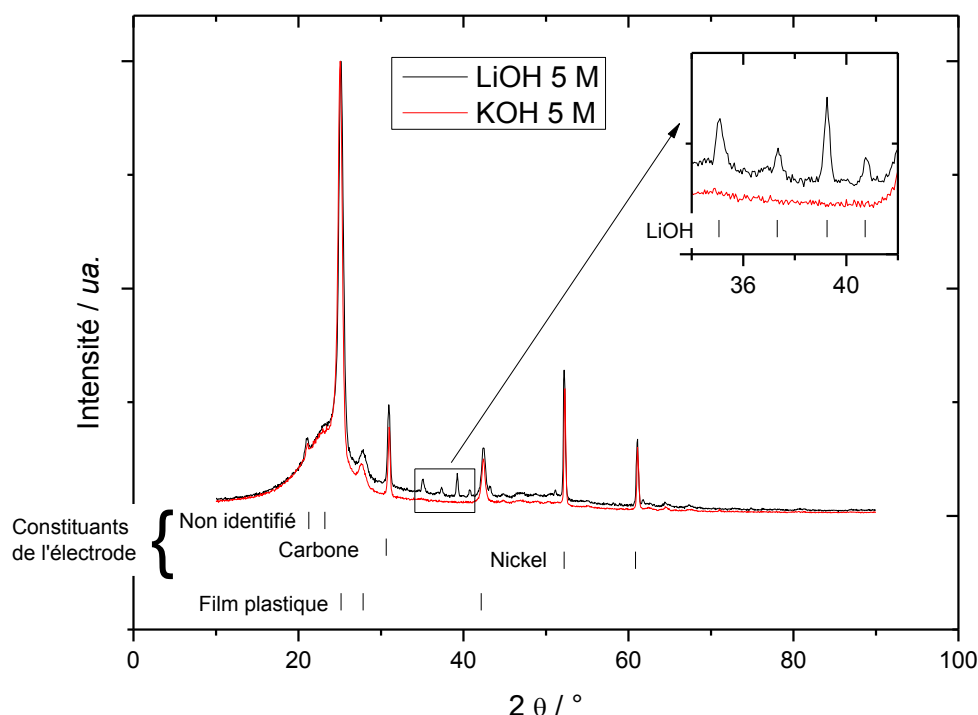


Figure IV-16. Diagrammes DRX mesurés sur les électrodes cathodes à air commerciales ayant fonctionné durant une heure à -10 mA cm^{-2} en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M ; source Co K α ; les diagrammes ont été normés par rapport à l'intensité de leur pic le plus important.

Nous pouvons également observer qu'il n'est pas non plus possible de distinguer l'électrode à air ayant fonctionné en milieu KOH d'une électrode à air neuve. Dans le cas d'un fonctionnement en milieu LiOH, le diagramme de DRX indique la présence de LiOH monohydraté sous forme cristalline au sein de la structure de la cathode. Ce résultat était en fait attendu puisque la solution de lithine est initialement saturée et que la production d'ions OH^- se fait dans la structure de l'électrode, *i.e.* sur les sites actifs de l'électrode. De plus, le passage du courant dans le système a aussi entraîné une accumulation des ions Li^+ dans l'électrode par un phénomène de migration.

Le diagramme de DRX ne semble pas indiquer la formation de Li_2O_2 sous une forme cristalline. Toutefois, en comparant l'intensité des pics caractéristiques de LiOH monohydraté mesurés et ceux fournis par le logiciel, l'intensité du pic situé à un angle de $40,7^\circ$ aurait dû être deux fois moins

importante que celle du pic situé à 37,5 °. Or il se trouve que 40,7 ° est justement la position du pic d'intensité maximale de Li_2O_2 (d'après la base de données du logiciel). L'hypothèse de sa formation au cours de l'ORR n'est donc pas invalidée d'autant plus que nous n'avons aucune information sur cette espèce et son comportement (solubilisation / diffusion) en solution aqueuse.

Par conséquent, il serait nécessaire de prévoir des méthodes *réelles* de caractérisation *in situ* (DRX, Raman, *etc.*) afin de lever toute ambiguïté quant à sa formation au cours de l'ORR en milieu LiOH saturé.

IV.6. Conclusion

L'étude du fonctionnement des cathodes à air a été menée en parallèle dans un milieu LiOH 5 M et KOH 5 M et nous a permis de préciser l'impact des ions Li^+ et K^+ sur le fonctionnement des électrodes.

Nous avons commencé par déterminer les coefficients de diffusivité et de solubilité de l'oxygène en milieu LiOH 5 M et KOH 5 M. Ces mesures ont révélé peu de différences entre les deux électrolytes.

Par la suite, nous avons caractérisé les propriétés intrinsèques des matériaux de la couche active de cathode à air : il s'agit de deux carbones (Vulcan XC 72R et Chezacarb) et de deux assemblages constitués de carbone Chezacarb et d'oxydes de manganèse dopés ou non par le nickel. Ces matériaux bien connus en milieu alcalin dilué, n'avaient pas fait, jusque là, l'objet d'une étude en milieu alcalin concentré. Nous avons pu constater, dans nos milieux électrolytiques, que le carbone jouait un rôle très important dans les performances catalytiques offertes à cause d'un double effet du pH des électrolytes. Il s'agit de l'augmentation du nombre de sites actifs de l'ORR à la surface du carbone mais aussi d'une inhibition des propriétés des oxydes de manganèse. L'origine de ce dernier effet diffère suivant l'électrolyte utilisé. Dans nos conditions expérimentales, il a été établi : qu'en milieu KOH, les phénomènes d'insertion semblent négligeables et restreignent drastiquement le nombre de sites actifs de l'ORR à la surface des oxydes de manganèse ; en milieu LiOH, l'insertion protonique semble être totalement remplacée par l'insertion d'ions lithium, ce qui inhibe les propriétés catalytiques des oxydes de manganèse malgré un nombre de sites actifs importants. A l'instar des phénomènes observés dans le chapitre III sur les électrodes de dégagement d'oxygène, les ions Li^+ semblent stabiliser les cations manganèse à l'état d'oxydation 3, bloquant ainsi les étapes du mécanisme de catalyse de l'ORR. En outre, il est aussi probable que la présence de cations Li^+ en solution impacte

les propriétés électrocatalytiques des carbones vis-à-vis de l'ORR. Ils peuvent stabiliser les groupements oxygénés à leur surface, qui après réduction, deviennent les sites d'adsorption préférentiels de l'oxygène moléculaire.

En parallèle, il a pu être observé, en milieu LiOH 5 M, qu'un mécanisme à 2 électrons est largement favorisé quel que soit le matériau d'électrode (platine, carbone ou oxyde de manganèse). Compte tenu des recherches effectuées dans le domaine des systèmes *lithium-air anhydre*, nous pensons qu'un même produit de décharge pourrait se former : Li_2O_2 . De plus, la forte concentration en ions lithium aurait pu stabiliser ces espèces (de manière relative). Le temps de résidence de Li_2O_2 dans les couches catalytiques des électrodes aurait été insuffisant pour qu'il soit décomposé et induire un chemin réactionnel apparent à 4 électrons, *i.e.* 2 + 2 électrons. Des techniques *in situ* doivent être mises en œuvre afin de confirmer ses résultats.

Pour finir cette étude, nous avons caractérisé la performance d'une cathode à air commerciale. D'un point de vue purement cinétique, les résultats montrent que la réaction de réduction de l'oxygène est plus facile en milieu KOH 5 M. Mais, puisque le pH n'influence pas le potentiel de la réaction du lithium, un fonctionnement dans cet électrolyte n'entraînerait aucun changement de comportement de la cathode à air dans un système *lithium-air aqueux*. Ainsi, dans la dernière partie de cette étude, nous allons tester la faisabilité d'une modification du système électrolytique, par un ajout de KOH dans la solution saturée de LiOH, dans le cadre d'une application dédiée aux systèmes *lithium-air aqueux*.

IV.7. Références bibliographiques

- [1] F. Bidault, D.J.L. Brett, P.H. Middleton, N.P. Brandon, J. Power Sources, 187 (2009) 39-48.
- [2] M. Chatenet, These de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2000.
- [3] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.
- [4] H.A. Gasteiger, W. Vielstich, H. Yokokawa, Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2009.
- [5] V.S. Markin, Chem. Bull., 12 (1963) 1551.
- [6] L.G. Austin, Ind. Eng. Chem. Fundam., 4 (1965) 321.
- [7] S. Srinivasan, H.D. Hurwitz, Electrochim. Acta, 12 (1967) 495-512.
- [8] F. Gloaguen, R. Durand, J. Appl. Electrochem., 27 (1997) 1029-1035.
- [9] E. Thiele, Ind. Eng. Chem., 31 (1939) 916-920.
- [10] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, F. Maillard, Catal. Today, 156 (2010) 76-86.
- [11] T.F. Fuller, F.J. Luczak, D.J. Wheeler, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 1752-1757.
- [12] A. Wheeler, Adv. Catal., 3 (1951) 249-327.
- [13] P. Stonehart, P.N. Ross, Electrochim. Acta, 21 (1976) 441-445.
- [14] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [15] I. Roche, These de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.
- [16] M. Chatenet, L. Génies-Bultel, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, J. Appl. Electrochem., 32 (2002) 1131-1140.
- [17] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) D47-D55.
- [18] K. Kinoshita, Carbon, electrochemical and physicochemical properties, John Wiley & Sons Ltd, New York, 1988.
- [19] K. Kinoshita, Electrochemical Oxygen Technology, John Wiley & Sons Ltd, New York, 1992.
- [20] R.H. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Green, D.W. ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
- [21] I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrak, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 1434-1443.
- [22] I. Roche, K. Scott, J. Appl. Electrochem., 39 (2009) 197-204.
- [23] P. Bezdicka, T. Grygar, B. Klapste, J. Vondrak, Electrochim. Acta, 45 (1999) 913-920.
- [24] B. Klapste, J. Vondrak, J. Velicka, Electrochim. Acta, 47 (2002) 2365-2369.
- [25] J. Vondrak, B. Klapste, J. Velicka, M. Sedlarikova, V. Novak, J. Reiter, New Mat. Electrochem. Sys., 8 (2005) 1-4.
- [26] J. Vondrak, B. Klapste, J. Velicka, M. Sedlarikova, J. Reiter, I. Roche, E. Chainet, J.F. Fauvarque, M. Chatenet, New Mat. Electrochem. Sys., 8 (2005) 209-212.
- [27] M. Chatenet, M.B. Molina-Concha, N. El-Kissi, G. Parrou, J.P. Diard, Electrochim. Acta, 54 (2009) 4426-4435.
- [28] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, Electrochim. Acta, 45 (2000) 2823-2827.
- [29] W.J. Albery, M.L. Hitchman, Ring-Disc Electrodes Oxford University Press, London, 1971.

- [30] Levich, Physicochemical hydrodynamics, Prentice Hall inc., Englewood cliffs N. J., 1962.
- [31] V.M.M. Lobo, Handbook of Electrolyte Solutions, Elsevier Science Ltd 1990.
- [32] E. Yeager, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1527-1537.
- [33] A. Schneider, L. Colmenares, Y.E. Seidel, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R.J. Behm, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008) 1931-1943.
- [34] K.M. Abraham, Z. Jiang, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 1-5.
- [35] A. Débart, J. Bao, G. Armstrong, P.G. Bruce, J. Power Sources, 174 (2007) 1177-1182.
- [36] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P.G. Bruce, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 1390-1393.
- [37] J. Read, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A1190-A1195.
- [38] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, New York, 2005.
- [39] F. Gan, D.T. Chin, J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 452-455.
- [40] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, 2^{ème} ed., John Wiley & Sons Ltd, New York, 2001.
- [41] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique Herman, Paris, 1996.
- [42] A.C. Garcia, A.D. Herrera, E.A. Ticianelli, M. Chatenet, C. Poinson, J. Electrochem. Soc., 158 (2011) B290-B296.
- [43] B. Klápšte, J. Vondrák, J. Velická, Electrochim. Acta, 47 (2002) 2365-2369.
- [44] A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, Electrochim. Acta, 42 (1997) 1441-1447.
- [45] F. Rodríguez-reinoso, Carbon, 36 (1998) 159-175.
- [46] A.J. Appleby, J. Marie, Electrochim. Acta, 24 (1979) 195-202.
- [47] S. Trasatti, O.A. Petrii, Pure Appl. Chem., 63 (1991) 711-734.
- [48] D. Zhai, B. Li, C. Xu, H. Du, Y. He, C. Wei, F. Kang, J. Power Sources, 196 (2011) 7860-7867.
- [49] C. Xu, C. Wei, B. Li, F. Kang, Z. Guan, J. Power Sources, 196 (2011) 7854-7859.
- [50] M. Minakshi, P. Singh, T.B. Issa, S. Thurgate, R. De Marco, J. Power Sources, 153 (2006) 165-169.
- [51] J. Read, K. Mutolo, M. Ervin, W. Behl, J. Wolfenstine, A. Driedger, D. Foster, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A1351-A1356.
- [52] K.C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark, H.A. Gasteiger, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B279-B287.

Chapitre V. Optimisation du système électrolytique des batteries *lithium-air aqueux*

V.1.	CARACTERISATION DES MELANGES ELECTROLYTIQUES LiOH/KOH.....	156
V.1.1.	<i>Méthode de préparation</i>	156
V.1.2.	<i>Composition chimique des mélanges électrolytiques</i>	157
V.1.3.	<i>Densité ρ des solutions</i>	158
V.1.4.	<i>Conductivité électrique σ des solutions</i>	160
V.2.	INFLUENCE DE LA MODIFICATION DE L'ELECTROLYTE SUR LA REACTION DE DEGAGEMENT D'OXYGENE	162
V.2.1.	<i>Caractérisation sur acier non traité</i>	162
V.2.2.	<i>Performances des électrodes d'acier 316L activé</i>	165
V.3.	IMPACT DE LA MODIFICATION DE L'ELECTROLYTE SUR LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE	168
V.3.1.	<i>Détermination des paramètres de transport de l'oxygène</i>	168
V.3.1.1.	Cas du mélange K_8Li_{Sat}	168
V.3.1.2.	Cas du mélange K_1Li_{Sat}	169
V.3.2.	<i>Performances des cathodes à air commerciales</i>	172
V.4.	IMPACT DE LA MODIFICATION DE L'ELECTROLYTE SUR LA DENSITE D'ENERGIE DE LA BATTERIE	173
V.5.	CONCLUSION	176
V.6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	179

Les deux précédents chapitres ont montré que la présence d'ions Li^+ en solution influence négativement les performances de l'électrode de dégagement d'oxygène aussi bien que celles de l'électrode dédiée à la réduction de l'oxygène. D'un point de vue pratique (pour l'application), cette influence est plus marquée sur les performances de l'électrode de dégagement d'oxygène puisque le pH ne modifie pas le potentiel standard de la réaction Li/Li^+ . Les performances des cathodes à air, dans l'application, varient peu suivant l'utilisation d'un milieu LiOH ou KOH puisque les gains liés à l'absence d'ions Li^+ en solution sont annulés par un pH de solution plus important qui décale le potentiel standard de l'ORR dans les domaines cathodiques.

En considérant les résultats obtenus jusqu'à présent, nous allons étudier la possibilité de modification de l'électrolyte, à base de LiOH , par ajout d'une quantité d'un sel de KOH . Ce dernier, plus soluble [1], aura pour effet de diminuer la concentration de saturation des ions Li^+ en solution et donc probablement d'inhiber en partie leur action sur les réactions de l'oxygène. En effet, comme cela a été indiqué dans le chapitre I, le fonctionnement de la batterie sera la plupart du temps dans un milieu saturé en LiOH ce qui, d'après nos résultats, correspond à la configuration la plus pénalisante pour les réactions de l'oxygène. De fait, dans cette partie, nous nous placerons dans cette condition : c'est-à-dire à saturation en LiOH .

Le présent chapitre présentera dans un premier temps les caractéristiques de l'électrolyte modifié par KOH sur une gamme de concentration comprise entre 1 et 8 M. Par la suite, nous quantifierons son effet sur les performances électrochimiques de l'électrode de dégagement puis de réduction de l'oxygène. Enfin, la pertinence de cette modification sera discutée par rapport à son influence sur la densité d'énergie massique de la batterie.

V.1. Caractérisation des mélanges électrolytiques LiOH/KOH

V.1.1. Méthode de préparation

Nous avons préparé les électrolytes par ajout de LiOH , jusqu'à saturation, dans des solutions de KOH à différentes concentrations (de 1 M à 8 M). Les différentes concentrations de saturation de LiOH , en fonction de la concentration de KOH , ont été déterminées par calcul d'après la solubilité de LiOH tabulée [1], (*cf.* Figure V-1). Nous nommerons les différentes solutions par $\text{K}_x\text{Li}_{\text{Sat}}$, où x est la concentration théorique de la solution en ions K^+ ; $\text{K}_0\text{Li}_{\text{Sat}}$ fera référence à une solution saturée en LiOH , *i.e.* celle appelée LiOH 5 M jusqu'à maintenant.

La méthode de préparation est la suivante ; nous avons mélangé les masses exactes des poudres de LiOH et de KOH théoriquement contenues dans les solutions. Les mélanges ont été introduits dans des fioles jaugées et nous avons ajouté l'eau jusqu'au trait de jauge. Les solutions ont ensuite été mélangées sous agitation magnétique et ultrasons. La solubilisation des composés a provoqué une augmentation de la température des solutions qui ont de ce fait été refroidies naturellement à température du laboratoire, $T = 25^{\circ}\text{C}$. Le niveau d'eau a été complété une seconde fois, puis les solutions ont été homogénéisées à nouveau sous agitation magnétique. Les mélanges solutions/poudres obtenus ont par la suite été filtrés et nous avons fini par compléter le niveau de l'électrolyte.

Cette méthode de préparation a été préférentiellement utilisée à cause de la forte concentration des espèces en solution. La dissolution directe de LiOH monohydraté dans une solution de KOH concentrée aurait en effet engendré des variations de volume des mélanges, induisant un écart non-négligeable aux valeurs théoriquement attendues des concentrations réelles en ions K^+ et Li^+ .

V.1.2. Composition chimique des mélanges électrolytiques

Les électrolytes ainsi préparés ont été analysés par ICP-AES ; ils ont été dilués entre 1 000 fois, pour la solution de LiOH saturée, $\text{K}_0\text{Li}_{\text{Sat}}$, et 10 000 fois pour le mélange $\text{K}_8\text{Li}_{\text{Sat}}$. La précision de l'analyse ICP-AES reste bonne avec un minimum de détection de 100 mg dm^{-3} , *i.e.* 15 mmol dm^{-3} pour Li^+ et 3 mmol dm^{-3} pour K^+ , pour $\text{K}_8\text{Li}_{\text{Sat}}$. Toutefois, nous admettons arbitrairement une incertitude expérimentale de 20% à cause de la réalisation de fortes dilutions nécessaires avant les analyses.

La Figure V-1 présente les concentrations de saturation en ions Li^+ des solutions en fonction de leur concentration en ions K^+ . Jusqu'à une concentration approximative de 6 M d'ions K^+ en solution, les valeurs théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales. Une fois cette valeur de concentration en ions K^+ dépassée, la concentration de saturation en ions Li^+ chute drastiquement par rapport à la valeur définie théoriquement. Nous rappelons ici que les solutions ont été filtrées après préparation et que ces valeurs de concentrations, mesurées, sont rigoureusement égales aux valeurs de solubilité à saturation.

Cette diminution de solubilité de LiOH pourrait s'expliquer par une diminution de la quantité de H_2O (solvant) mais aussi par l'augmentation des interactions coulombiennes entre anions et cations. En effet, lors de l'augmentation de la concentration en KOH dans les mélanges, la distance moyenne anion-cation est progressivement réduite et les ions ne peuvent plus être considérés comme indépendants les uns des autres [2]. Ainsi, compte tenu de la forte densité de charge des ions Li^+ , il n'est pas improbable que la réduction de la distance moyenne anion-cation ait eu pour effet

d'accentuer la formation de paires d'ions Li^+OH^- [2] ainsi que de conduire à un abaissement de la solubilité [3] de LiOH dans les mélanges LiOH/KOH. A titre indicatif, en considérant la constante d'association de Li^+ et OH^- en milieu aqueux ($K_{\text{ass}} = 0,83$ [4]), nous pouvons établir qu'en milieu LiOH 5 M, les ions sont associés à hauteur de 60%. Par ailleurs, la diminution relative de la quantité de solvant (eau) par rapport à la quantité d'ions en solution aurait également pu amplifier l'abaissement de la solubilité de LiOH en modifiant les interactions ion-solvant et les propriétés de solvation de l'eau [2].

Ce phénomène d'association d'ions a été décrit pour la première fois par Bjerrum et Danske [5] en 1926 et bien qu'il soit souvent délicat d'appliquer quantitativement cette théorie, elle est largement utilisée, de manière qualitative, pour justifier les comportements non idéaux des solutions concentrées tels que des déviations de solubilité, de conductivité, ou encore de l'activité des ions en solution [2, 4].

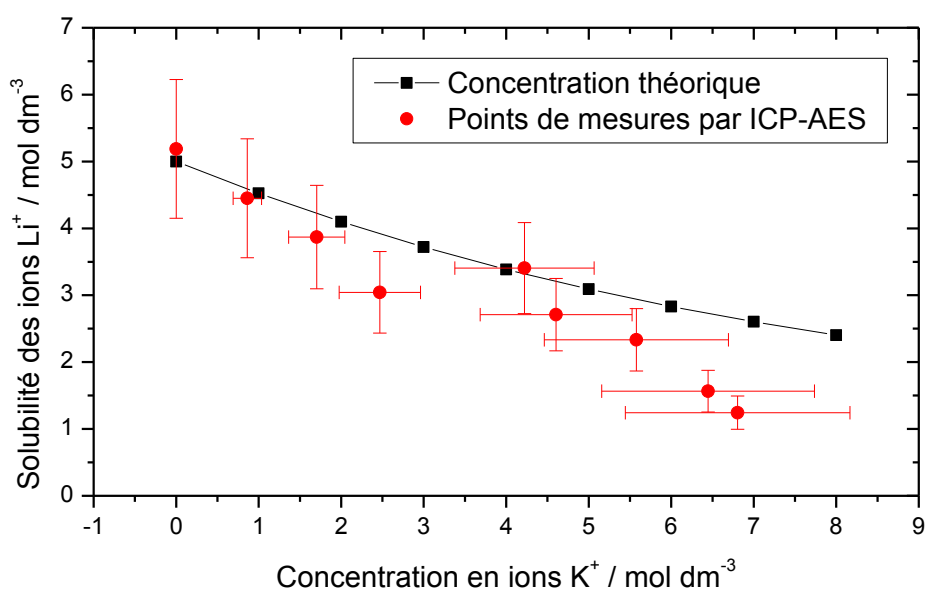


Figure V-1. Evolution de la concentration de saturation en ions Li^+ en fonction de la concentration en ions K^+ .

V.1.3. Densité ρ des solutions

L'évolution de la densité du mélange en fonction de la concentration théorique en ions K^+ a été suivie par pesées (Figure V-2). Comme attendu, la densité des électrolytes augmente avec la concentration ; à $x = 0$, nous retrouvons bien la valeur de densité d'une solution saturée en LiOH donnée dans la littérature [1].

Nous avons également comparé la variation de la densité des mélanges et la variation de densité d'une solution de KOH. La Figure V-3 montre ces évolutions en fonction de la concentration réelle d'ions

K^+ en solution. Pour de faibles ajouts de KOH, les valeurs sont supérieures à celle d'un électrolyte de KOH, ce qui montre la prédominance des ions Li^+ en solution. En revanche, les différences s'amenuisent aux fortes concentrations : elles indiquent que la quantité d'ions Li^+ diminue mais également que la quantité d'eau en solution a pu être réduite (ce qui pourrait amortir les augmentations de densité des mélanges K_xLi_{Sat}).

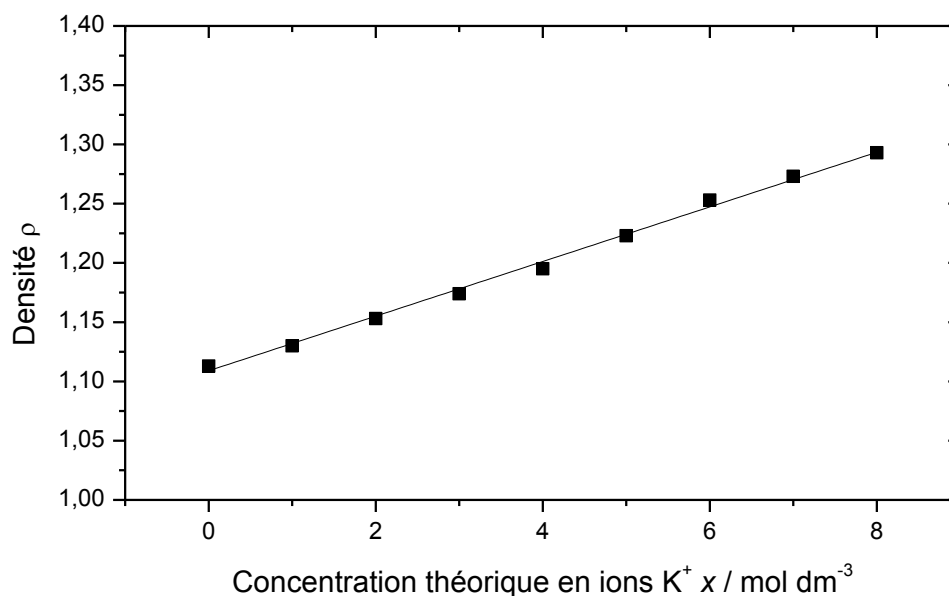


Figure V-2. Evolution de la densité du mélange K_xLi_{Sat} en fonction de la concentration théorique en ions K^+ ; $T = 25^\circ C$.

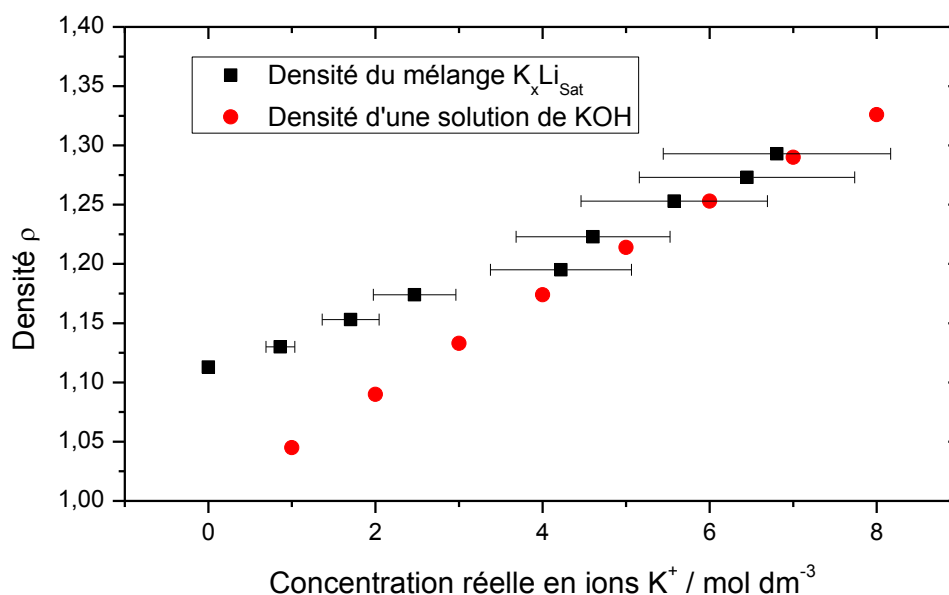


Figure V-3. Comparaison de l'évolution de la densité ρ du mélange K_xLi_{Sat} et d'une solution de KOH en fonction de la concentration réelle d'ions K^+ en solution.

V.1.4. Conductivité électrique σ des solutions

Nous avons mesuré la conductivité des différentes solutions électrolytique, Figure V-4. Les données statistiques, obtenues sur trois mesures, révèlent une bonne reproductibilité avec 4% d'incertitude sur chaque mesure.

Nous constatons en premier lieu que les valeurs mesurées semblent relativement faibles pour des électrolytes concentrés. En cherchant dans la littérature, nous n'avons pu obtenir que deux valeurs de conductivité d'une solution saturée en LiOH, et provenant d'un même groupe de recherche : $0,395 \text{ S m}^{-1}$ (soit $3,95 \text{ mS cm}^{-1}$) [6] et $396 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ (soit $0,396 \text{ mS cm}^{-1}$) [7]. Elles sont donc approximativement 100 à 1 000 fois plus faibles que celle que nous avons mesurée pour $\text{K}_0\text{Li}_{\text{Sat}}$.

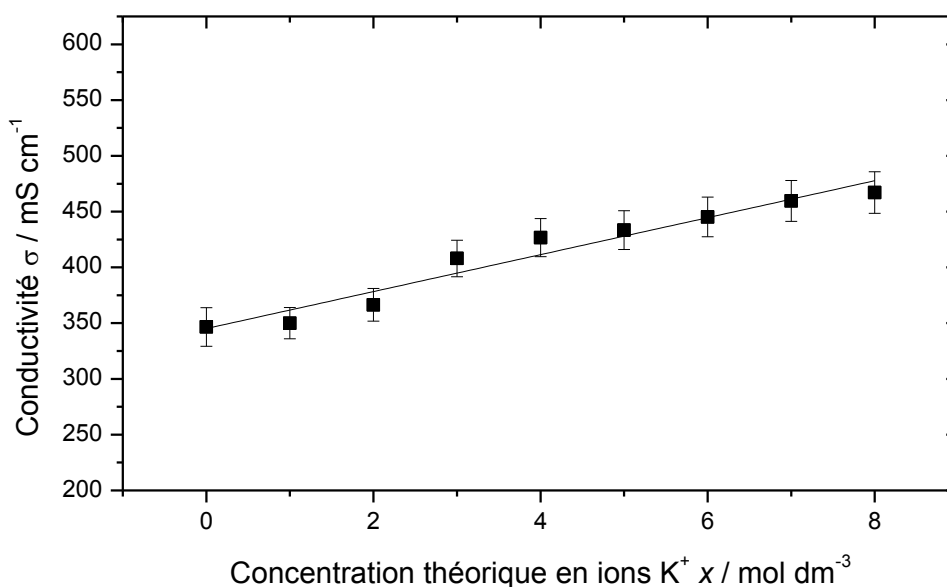


Figure V-4. Evolution de la conductivité σ des solutions $\text{K}_x\text{Li}_{\text{Sat}}$ en fonction de la concentration théorique en ions K^+ ; $T = 25^\circ\text{C}$; données statistiques obtenues sur 3 mesures.

Ne pouvant accepter de telles différences, nous avons cherché à valider nos résultats en mesurant les conductivités molaires de KOH 1 M et KOH 5 M, puis en les confrontant à des valeurs obtenues dans la littérature pour de faibles concentrations [1] et de fortes concentrations [8] d'électrolyte, Figure V-5.

Tout d'abord, nous pouvons constater que la conductivité molaire est une fonction décroissante de la concentration de KOH et témoigne de la présence d'interactions coulombiennes entre les ions contenus dans la solution électrolyte. De fait, la mobilité d'une espèce chargée sous l'action d'une

différence de potentiel devient alors influencée par la présence d'autres espèces chargées dans l'électrolyte (qui ne peut plus être négligée, ce qui est supposé à dilution infinie).

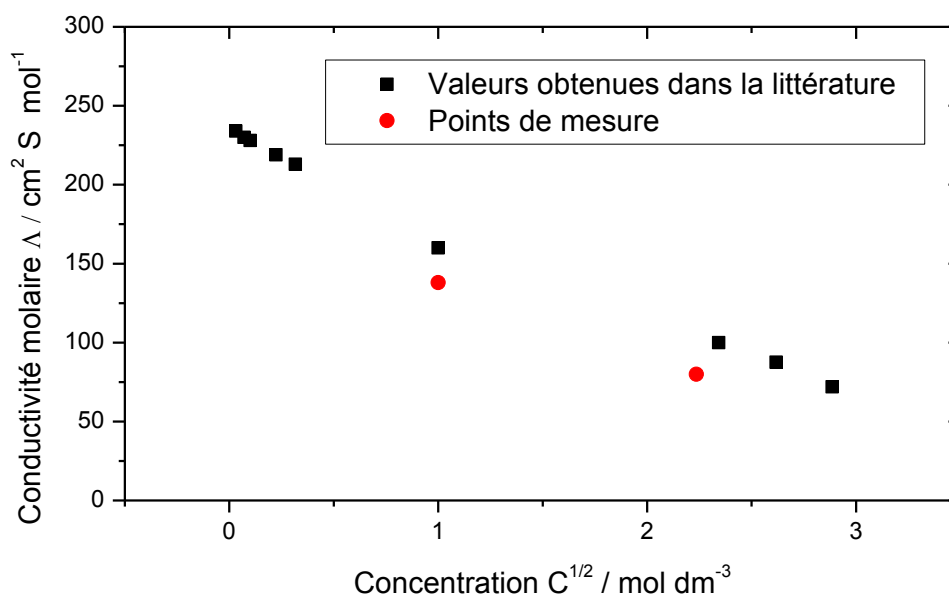


Figure V-5. Evolution de la conductivité molaire de KOH en fonction de sa concentration ; $T = 25^\circ\text{C}$; les valeurs obtenues dans la littérature proviennent des références [1, 8, 9].

Les résultats montrent également que les valeurs mesurées de conductivité molaire des solutions de KOH 1 M et KOH 5 M sont, certes, plus faibles que celles obtenues dans la littérature mais restent cohérentes. Les ions CO_3^{2-} possédant une conductivité équivalente plus faible que les ions OH^- [1], ces disparités peuvent s'expliquer par la présence de carbonates en solution [9]. Comme les solutions ont été préparées juste avant les mesures, il est probable que l'origine de ces espèces soit liée à la carbonatation des poudres de KOH plus qu'à une carbonatation des solutions après leur préparation.

Ces résultats valident nos mesures de conductivité ; en ce sens, il est probable que les deux valeurs de conductivité d'une solution saturée en LiOH données dans la littérature [6, 7] soient marquées d'une erreur d'unité.

De manière plus générale, entre une solution saturée en LiOH et le mélange contenant la plus forte concentration en ions potassium, la conductivité de l'électrolyte a été augmentée de 35%. Bien que l'on ne puisse pas quantifier avec exactitude les répercussions d'une telle amélioration de conductivité sur une cellule *lithium-air aqueux* complète, nous pouvons néanmoins prédire que l'utilisation de K_8LiSat permettrait de réduire d'environ 35% la chute ohmique en solution, et d'améliorer les performances du système.

V.2. Influence de la modification de l'électrolyte sur la réaction de dégagement d'oxygène

Comme le temps de préparation des électrodes d'acier 316L activées *ex situ* est important et que nous ne disposons pas de suffisamment d'embouts d'électrode tournante, nous avons dans un premier temps évalué l'influence de la modification de l'électrolyte sur des tissus d'acier 316L à courant imposé. Des essais en régime quasi-stationnaire seront ensuite réalisés pour les deux mélanges « extrêmes » de la série : K_1Li_{Sat} et K_8Li_{Sat} .

V.2.1. Caractérisation sur acier non traité

Les potentiels de la réaction de dégagement d'oxygène ont été mesurés après 30 minutes de fonctionnement à 33 mA cm^{-2} sur des tissus d'acier 316L non activés, Figure V-6. Nous avons pris soin d'utiliser une nouvelle électrode à chaque essai afin de ne pas être perturbé par les évolutions dues au développement d'une couche catalytique à leur surface, *cf.* chapitre III.

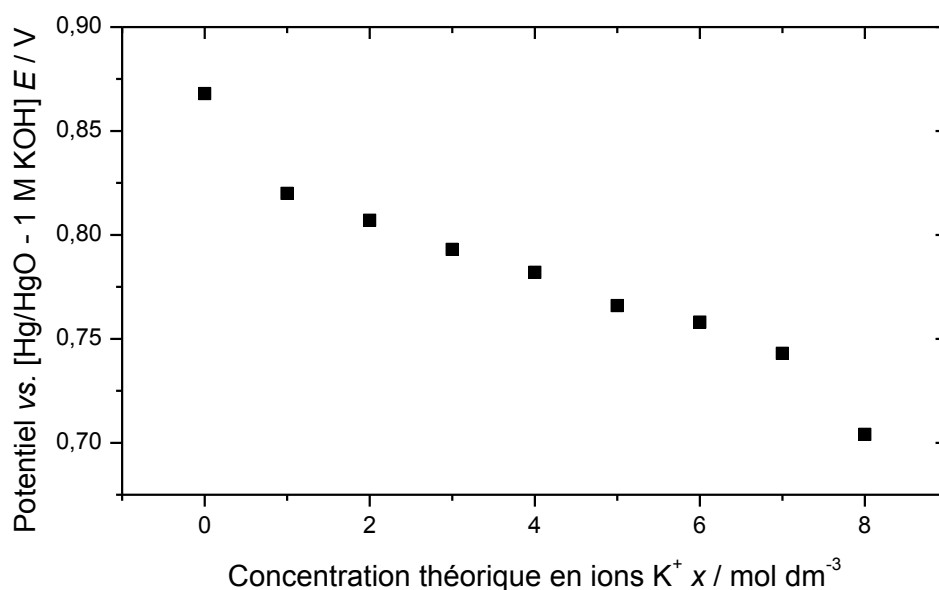


Figure V-6. Evolution du potentiel de l'OER, mesuré à 33 mA cm^{-2} , sur un tissu d'acier non activé en fonction de la concentration théorique en ions $K^+ x$ dans les mélanges électrolytiques K_xLi_{Sat} ; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{géo} = 3,14 \text{ cm}^2$; chute ohmique compensée ; mesures réalisées après 30 minutes de fonctionnement.

Des améliorations importantes (environ 50 mV) sont observées entre les mesures réalisées en milieu $LiOH \text{ } 5 \text{ M}$ et K_1Li_{Sat} d'une part, et entre K_7Li_{Sat} et K_8Li_{Sat} d'autre part. Dans le cas des mesures

intermédiaires, les améliorations sont moins prononcées et semblent suivre une loi linéaire par rapport à la concentration théorique en ions K^+ . Cependant, l'interprétation de ces évolutions sur cette représentation n'est pas possible car elle ne rend pas compte des paramètres réels des électrolytes. Au final, la solution de K_8Li_{Sat} permet de gagner environ 170 mV, par rapport à un électrolyte de LiOH 5 M, sur le potentiel d'OER à 33 mA cm⁻² sur une électrode d'acier non vieillie.

Comme les ions Li^+ semblent, d'après nos précédents résultats, être les éléments limitant les performances de l'électrode, nous avons tracé les surtensions de l'OER en fonction de leur concentration en solution, Figure V-7.

Les surtensions ont été calculées par rapport à un potentiel de 270 mV vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] : il correspond au potentiel standard de la réaction en milieu LiOH saturé, et a été déterminé d'après les travaux de Pound et al. [10]. Bien entendu, ces résultats sont entachés d'une erreur, puisque le pH des électrolytes augmente très certainement à mesure que la concentration de KOH augmente ; l'activité des ions OH^- s'accroît dans les électrolytes puisque (i) sa concentration augmente mais aussi (ii) puisque son coefficient d'activité augmente à cause de la diminution de lithium en solution. En effet, les travaux de Pound et al. montrent qu'à une même concentration, l'activité des ions OH^- est largement supérieure en milieu KOH qu'en milieu LiOH. En tenant compte de ces considérations, et des analyses ICP-AES (indiquant une quantité de 8 M¹ d'ions OH^- dans la solution), la variation du potentiel standard de l'OER due au pH ne pourra pas excéder - 85 mV dans l'électrolyte K_8Li_{Sat} , comparativement à K_0Li_{Sat} . Ainsi, la seule variation du pH ne peut pas expliquer l'intégralité de la réduction de la surtension de l'OER (\approx - 170 mV) et un effet supplémentaire ne peut être exclu : la diminution de l'activité des ions Li^+ en solution est probablement une piste pertinente.

Quoi qu'il en soit, comme nous l'avons souligné précédemment, le potentiel standard de la réaction Li/Li^+ ne dépend pas du pH, et les diminutions du potentiel d'électrode dues à la variation de pH seront également à considérer puisque répercutées sur le système global. En revanche, il sera nécessaire de vérifier si cette variation de pH ne pénalise pas le potentiel d'électrode de la cathode à air.

La Figure V-7 présente trois zones distinctes sensiblement équivalentes à celles mises en évidence sur la Figure V-6. Nous les avons schématisés par trois droites de pente différente mais en pratique nous ne pouvons pas exclure que l'évolution réelle soit une courbe en vague.

¹ Par le principe d'électroneutralité, la quantité d'ions OH^- est égale à la quantité totale de cations Li^+ et K^+ en solution.

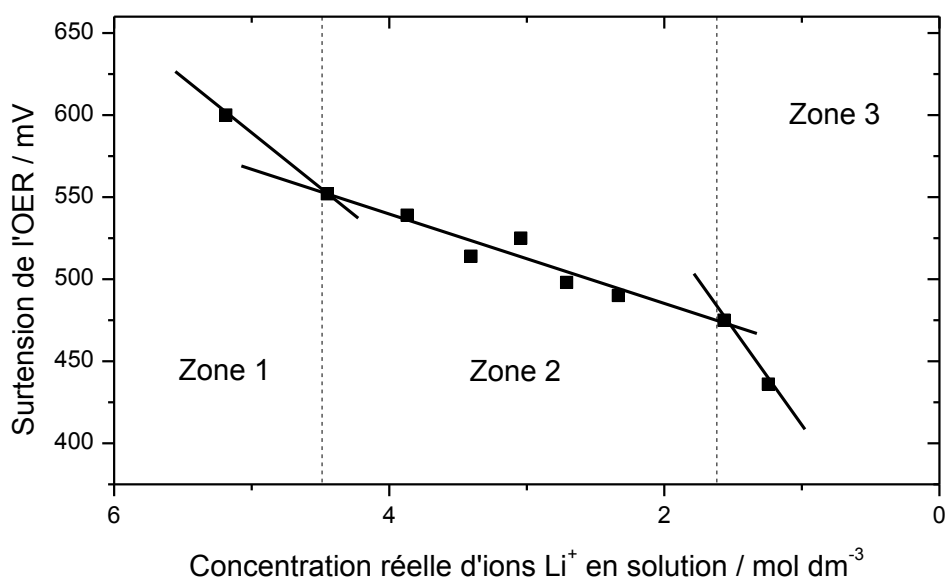


Figure V-7. Evolution de la surtension de l'OER, à 33 mA cm^{-2} , en fonction de la concentration réelle en ions Li^+ en solution ; les concentrations en ions Li^+ ont été déterminées par ICP-AES ; potentiel standard de la réaction fixée à $270 \text{ mV vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 3,14 \text{ cm}^2$; chute ohmique compensée ; les valeurs ont été acquises après 30 minutes de fonctionnement ; les traits pleins décrivent les tendances d'évolution des performances.

Bien que nous n'ayons aucune preuve expérimentale des affirmations qui vont suivre, ce sont celles qui nous ont paru être les plus pertinentes pour expliquer les évolutions de la Figure V-7. Afin d'interpréter ces résultats nous allons revenir sur la présence et l'accroissement du nombre de paires d'ions lorsque la concentration de KOH augmente dans le système électrolytique. Nous supposons que seuls les ions Li^+ sont capables de former des paires d'ions avec OH^- puisque l'existence de K^+OH^- n'a jamais été observée en milieu $\text{KOH/H}_2\text{O}$ [4].

Pour les premiers mélanges (à faible concentration en KOH), nous pensons que la présence d'ions K^+ , et donc d' OH^- supplémentaires, en solution a modifié l'environnement des ions Li^+ : leur diminution d'activité résulterait alors essentiellement d'une diminution du coefficient d'activité (taux d'association sous la forme Li^+OH^- plus important). Cependant, la variation concomitante de pH resterait probablement limitée, à cause de la faible évolution de l'activité des ions OH^- ; la diminution de leur coefficient d'activité, lié à celui des ions Li^+ majoritaires en solution, aurait été compensée par une augmentation de leur concentration. Enfin, il est raisonnable de considérer que le faible ajout de K^+ en solution ne modifie pas drastiquement l'activité de l'eau.

La seconde zone de la courbe peut s'expliquer par une diminution progressive de l'activité des ions Li^+ , due à une diminution de leur concentration en solution, mais aussi à un taux croissant d'association avec les ions OH^- qui limiterait d'autant plus leur activité. L'augmentation du pH des électrolytes s'amplifierait progressivement dans cette zone puisque la concentration des ions OH^-

augmente et qu'ils sont de plus en plus associés à des cations K^+ (amélioration du coefficient d'activité, cf. [10])

La rupture de la pente entre les zones 2 et 3 s'expliquerait, quant à elle, par une inhibition prononcée de l'activité des ions Li^+ à cause de leurs présences quasi-exclusives sous la forme de paires d'ions Li^+OH^- . La diminution du potentiel d'électrode aurait également été amplifiée par une franche élévation du pH : les ions Li^+ devenant minoritaires en solution, le coefficient d'activité des ions OH^- , ne dépendant plus que des ions K^+ , aurait sensiblement augmenté.

Ainsi, pour les mélanges contenant peu d'ions K^+ , la diminution des surtensions de l'OER serait plutôt liée à une diminution de l'activité des ions Li^+ , limitant leur action sur l'électrode et le mécanisme de l'OER. Pour les électrolytes plus concentrés en KOH, les variations de la surtension de l'OER auraient été engendrées par ce précédent phénomène ainsi que par une modification plus prononcée du pH des solutions. Sur cette série expérimentale, il aurait été toutefois intéressant de pouvoir découpler l'effet du pH de celui l'activité des ions Li^+ sur les gains de performances de l'électrode. En ce sens, des mesures ont été réalisées via l'utilisation d'une électrode réversible à hydrogène (ERH), en tant qu'électrode de référence. Toutefois, les résultats obtenus n'ont pas été suffisamment précis et nous avons préféré ne pas les communiquer dans ce travail.

Il faut également noter que l'explication de ces phénomènes physico-chimiques reste délicate en solution très concentrée puisque les propriétés des ions et du solvant dévient largement des théories établies dans le cadre de solutions idéales. Ceci est d'autant plus vrai que les électrolytes, testés dans ce chapitre, sont des mélanges ternaires LiOH/KOH/H₂O, et que peu d'informations sont disponibles dans la littérature pour de tels systèmes.

L'effet de la modification de l'électrolyte, dans la suite de l'étude, ne sera plus étudié que pour les mélanges « extrêmes » K_1Li_{Sat} et K_8Li_{Sat} . Ils seront comparés aux résultats précédemment obtenus pour les électrolytes de LiOH 5 M, *i.e.* K_0Li_{Sat} , et KOH 5 M.

V.2.2. Performances des électrodes d'acier 316L activées

Des électrodes d'acier activées *ex situ* ont été préparées selon la séquence décrite dans la partie III.4.3. Les mesures de performances électrocatalytiques des électrodes ont été enregistrées en régime quasi-stationnaire sur EDT d'une surface géométrique de 0,19 cm² (Figure V-8).

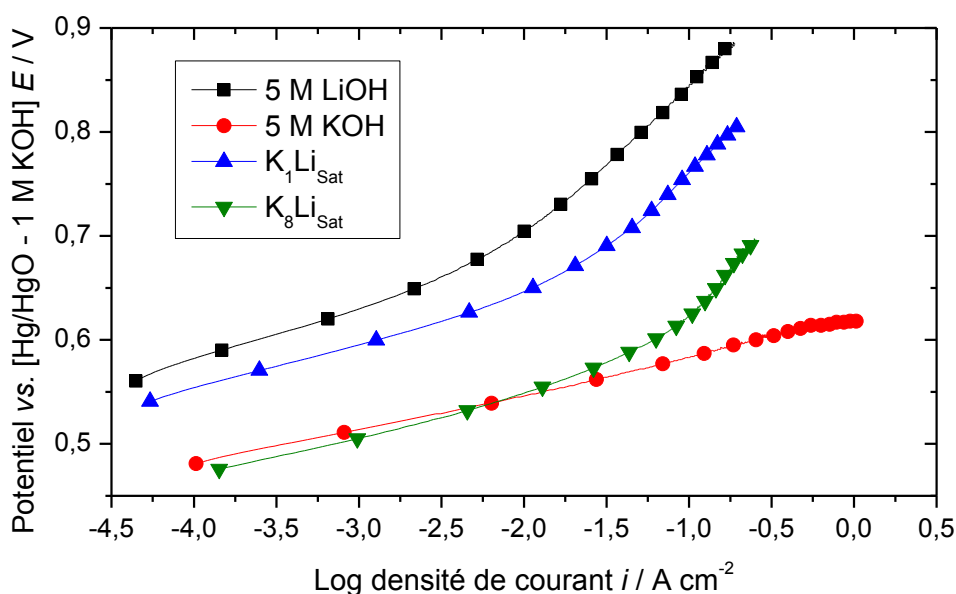


Figure V-8. Performances électrocatalytiques de l'électrode d'acier 316L activée *ex situ* ; milieux électrolytiques : LiOH 5 M, KOH 5 M, K_1Li_{Sat} et K_8Li_{Sat} ; $T = 25^\circ C$; $v_b = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $S_{géo} = 0,19 \text{ cm}^2$; chute ohmique compensée.

L'utilisation des électrolytes ternaires permet bien de réduire le potentiel de l'OER, quel que soit le courant d'électrode. Les différences sont d'autant plus marquées que la concentration du mélange en KOH est importante mais aussi que le courant d'électrode est important. Les différents paramètres cinétiques de l'électrode d'acier 316L activée sont récapitulés, suivant le milieu électrolytique utilisé, dans le Tableau V-1.

Tableau V-1. Récapitulatif des paramètres cinétiques de l'électrode d'acier 316L activée *ex situ* dans différents milieux électrolytiques.

Electrolyte	Pente de Tafel b / mV dec^{-1}	Potentiel d'électrode E / $\text{mV vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]}$	
		à 10 mA cm^{-2}	à 100 mA cm^{-2}
5 M LiOH	48 / 150	705	845
K_1Li_{Sat}	42 / 150	645	760
K_8Li_{Sat}	40 / 160	550	621
5 M KOH	35	545	582

Si l'on fixe, encore une fois, le potentiel standard de l'OER à 270 mV vs. [Hg/HgO - 1 M KOH], d'après les valeurs de surtension mesurées à 10 mA cm⁻² et à 100 mA cm⁻², les pertes énergétiques de l'OER sur une électrode d'acier 316L sont respectivement réduites de 15% et 40% via l'utilisation des électrolytes K₁Li_{Sat} et K₈Li_{Sat} par rapport à l'électrolyte de référence LiOH 5 M.

Globalement, à une densité de courant égale à 33 mA cm⁻², nous retrouvons approximativement les améliorations enregistrées sur les électrodes non activées. Ainsi, par rapport à l'état initial du projet de développement d'une batterie *lithium-air aqueux*, dans laquelle la surtension d'OER était de 600 mV, nous avons pu réduire ces pertes de 17% en développant une électrode spécifiquement dédiée à l'OER. La modification de l'électrolyte conduit quant à elle à un gain supplémentaire de 13% à 32%, suivant l'électrolyte employé.

L'augmentation de la concentration des électrolytes tend à réduire la valeur absolue des pentes de Tafel b , à faible potentiel d'électrode : cela peut s'expliquer par la moindre influence de réaction(s) parasite(s) ou de problèmes d'adsorption, cf. chapitre III. En revanche, la pente de Tafel à forte surtension d'électrode semble insensible à la modification d'électrolyte. Par ailleurs, le potentiel d'électrode à partir duquel le changement d'étape limitante intervient, est quasiment identique pour LiOH 5 M et K₁Li_{Sat}, alors qu'il est décalé d'environ - 90 mV dans le cas de K₈Li_{Sat}. Il s'agirait donc vraisemblablement d'un phénomène dépendant du pH des électrolytes. Comme mentionné dans la partie III.5.3.1, il pourrait s'expliquer par la formation d'oxydes de nickel à l'état d'oxydation 4² ; dans le cas de KOH 5 M, cette rupture ne se serait pas observable à cause d'un potentiel d'électrode trop faible. En considérant le pH des solutions de LiOH 5 M et de KOH 5 M [10], la rupture de la pente de Tafel en milieu KOH 5 M devrait se produire à un potentiel inférieur de 50 mV par rapport à celui en milieu LiOH 5 M, *i.e.* aux alentours de 620 mV.

La modification proposée de l'électrolyte permet ainsi, à une densité de courant fixée, de réduire le potentiel d'électrode et, par voie de fait, d'améliorer d'autant plus les performances de l'électrode en limitant la formation de Ni^{IV}.

En conclusion, l'utilisation d'un électrolyte ternaire réduit significativement le potentiel de l'électrode de dégagement d'oxygène sous courant et diminue la tension de recharge des systèmes *lithium-air aqueux* tels qu'ils sont conçus dans ce projet. Il convient maintenant de vérifier l'effet sur les performances catalytiques des cathodes à air afin d'établir si cette modification améliore le rendement en potentiel du système.

² La formation de cette espèce à la surface de l'électrode restreint ses propriétés catalytiques en bloquant l'adsorption des ions hydroxydes, il s'agit du phénomène de désactivation, cf. partie III.5.3.1.

V.3. Impact de la modification de l'électrolyte sur la réaction de réduction de l'oxygène

Nous continuons notre étude par la mise en évidence de l'impact de l'utilisation de K_1Li_{Sat} et de K_8Li_{Sat} sur l'ORR. Nous avons commencé par déterminer les paramètres de transport de l'oxygène, puis évalué les performances des électrodes commerciales testées dans le chapitre IV dans ces deux milieux. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus en LiOH 5 M et KOH 5 M.

V.3.1. Détermination des paramètres de transport de l'oxygène

V.3.1.1. Cas du mélange K_8Li_{Sat}

Lors de la détermination du nombre d'électrons échangés au cours de l'ORR, nous nous sommes aperçus que les courants d'électrodes mesurés, sur le disque en platine de l'EDAT par voltampérométrie à une vitesse de balayage en potentiel de 1 mV s^{-1} , étaient supérieurs sous argon que sous oxygène (Figure V-9). Ces résultats inattendus montrent que le courant faradique d'ORR est négligeable devant le courant capacitif, reflétant ainsi la très faible solubilité de l'oxygène dissous en solution et l'oxydation importante de la surface du platine dans le mélange K_8Li_{Sat} . Les mêmes observations ont pu être faites à une température de 60°C . Il ne nous a donc pas été possible de quantifier les paramètres de transport de l'oxygène en milieu K_8Li_{Sat} , quelle que soit la température de travail.

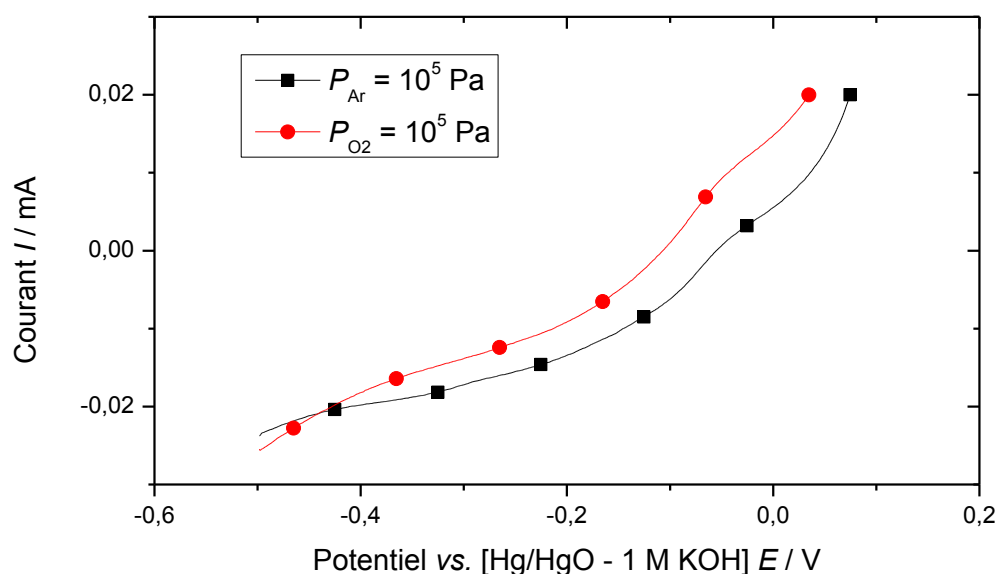


Figure V-9. Comparaison des courants mesurés sur le disque de l'EDAT de platine sous une atmosphère d'oxygène pur et d'argon pur; $v_b = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $P_{O_2} = 10^5 \text{ Pa}$; $\omega = 1\,600 \text{ rpm}$; $S_{géo} = 0,19$.

V.3.1.2. Cas du mélange K_1Li_{Sat}

Afin de mesurer la diffusivité et la solubilité de l'oxygène dans le mélange K_1Li_{Sat} , nous avons réalisé les mêmes expériences que dans les parties IV.3.3, IV.3.4 et IV.3.5. Les caractérisations ont également été effectuées pour deux températures : 25°C et 60°C . L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur les Figure V-10 et Figure V-11 ; les différents paramètres obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV-3.

N'ayant pas pu mesurer la viscosité de l'électrolyte, nous l'avons supposée égale à celle d'une solution de $LiOH$ 5 M. Comme le mélange K_1Li_{Sat} contient un peu plus de matières mais moins d'ions lithium qu'une solution saturée en $LiOH$, cette hypothèse nous paraît acceptable, surtout si l'on tient compte du fait qu'il a été admis une incertitude de 10% sur ce paramètre (chapitre IV).

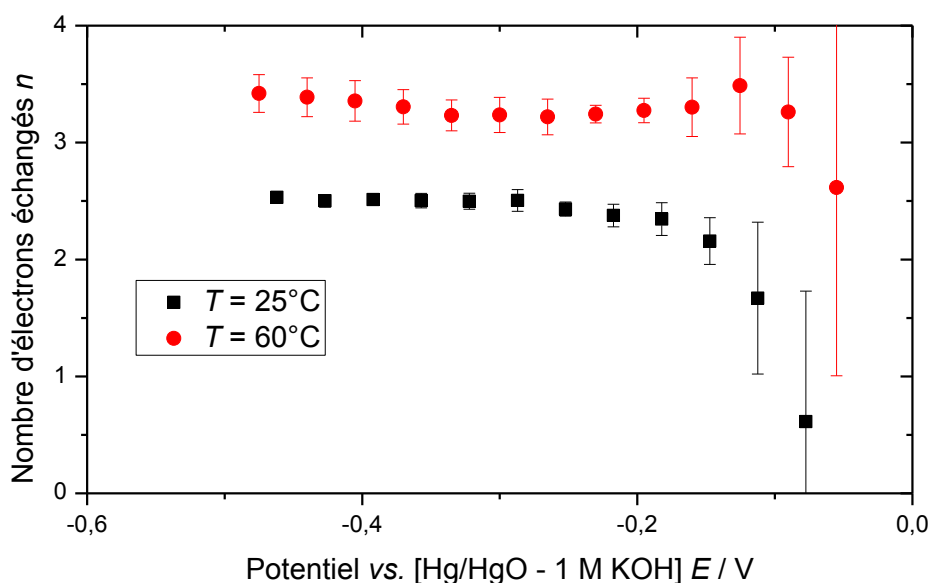


Figure V-10. Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction d'oxygène sur platine dans l'électrolyte K_1Li_{Sat} ; $T = 25^\circ C$ (A) et à $60^\circ C$ (B) ; $v_b = 1 \text{ mV s}^{-1}$; potentiel appliqué à l'anneau égal à 0,35 vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; $P_{O_2} = 10^5 \text{ Pa}$; chute ohmique compensée ; données statistiques obtenues sur quatre mesures.

Les paramètres de transport de l'oxygène en milieu K_1Li_{Sat} sont en accord avec nos précédents résultats (Tableau IV-3). En comparaison avec un milieu LiOH 5 M, la diffusivité de l'oxygène D_{O_2} est légèrement plus grande, probablement à cause de la diminution de la concentration d'ions Li^+ en solution. Dans le même temps, la concentration d'oxygène dissous en solution C_{O_2} est réduite, probablement à cause de l'augmentation de la force ionique de la solution. Cette valeur, très faible, permet de comprendre que la quantification des paramètres de transport de l'oxygène en milieu K_8Li_{Sat} a été impossible (faute de suffisamment d'oxygène de solution).

Au niveau du nombre d'électrons échangés au cours de l'ORR, les valeurs évaluées, en milieu LiOH 5 M et K_1Li_{Sat} , sont similaires pour une température de $25^\circ C$. Elles témoignent d'un même comportement de l'ORR sur platine massif. En revanche, à une température de $60^\circ C$, le nombre d'électrons échangés augmente à une valeur de 3,1-3,3 suivant la valeur du potentiel. Ce résultat est assez inattendu puisqu'en milieu LiOH 5 M, cette valeur reste à 2,5 alors qu'en milieu KOH 5 M, elle chute à 2,5-2,8. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre IV, une telle variation du nombre apparent d'électrons échangés peut avoir plusieurs origines, et nous ne sommes pas capables, à l'heure actuelle, de préciser d'avantage les modifications des phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

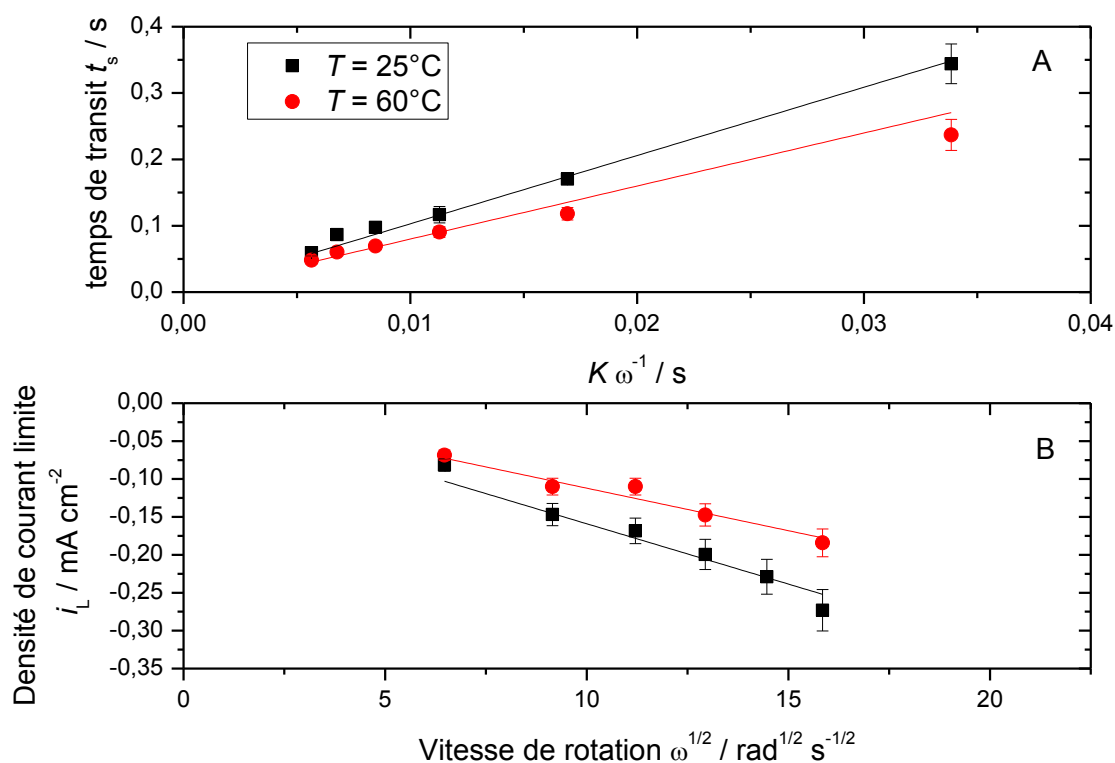


Figure V-11. Courbes $t_s - K \omega^{-1}$ (A) et évolution de la densité de courant limite de l'ORR en fonction de la vitesse de rotation d'électrode (B) mesurées dans le milieu électrolytique $\text{K}_1\text{Li}_{\text{Sat}}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Pa ; $S_{\text{géo}} = 0,19$ cm 2 ; les points et les droites représentent respectivement les points de mesure et les modélisations linéaires ayant permis la détermination des paramètres de transport de l'oxygène ; données statistiques obtenues sur quatre mesures.

Tableau V-2. Récapitulatif des paramètres affectant le transport de l'oxygène en milieu LiOH 5 M, KOH 5 M et $\text{K}_1\text{Li}_{\text{Sat}}$; $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Pa.

	$T = 25^\circ\text{C}$			$T = 60^\circ\text{C}$		
Electrolyte	LiOH 5 M	KOH 5 M	$\text{K}_1\text{Li}_{\text{Sat}}$	LiOH 5 M	KOH 5 M	$\text{K}_1\text{Li}_{\text{Sat}}$
Viscosité cinématique ν / cm 2 s $^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
n	2,5	3,3	2,5	2,5	2,8	3,2
D_{O_2} / cm 2 s $^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
C_{O_2} / mol dm $^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

V.3.2. Performances d'une cathode à air commerciale

Pour finaliser l'étude de l'impact de la modification de l'électrolyte sur l'ORR pour une application aux systèmes *lithium-air aqueux*, nous avons caractérisé son influence sur la cathode à air commerciale, testée dans le chapitre IV. Les mesures ont été effectuées en régime stationnaire, à une vitesse de balayage en potentiel $v_b = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$, et sous atmosphère ambiante, *i.e.* à une pression partielle d'oxygène de $0,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. La surface géométrique de l'électrode testée est égale à $6,25 \text{ cm}^2$.

Nous pouvons tout d'abord constater, Figure V-12, que les performances de la cathode à air sont améliorées dans l'électrolyte $\text{K}_1\text{Li}_{\text{Sat}}$. Le gain de potentiel atteint 10 mV pour une densité de courant i égale à 10 mA cm^{-2} , valeur caractéristique de densité de courant ciblée dans le projet. Cette évolution confirme bien que les ions Li^+ perturbent les performances catalytiques, vis-à-vis de l'ORR, du carbone et des oxydes de manganèse composant l'électrode. Ainsi, leur diminution d'activité, due à l'ajout de KOH dans l'électrolyte, aurait amélioré l'adsorption d'oxygène moléculaire et réduit la stabilisation des intermédiaires réactionnels, *cf.* partie IV.4.

Lors de l'utilisation du mélange $\text{K}_8\text{Li}_{\text{Sat}}$, les performances de l'électrode à air sont un peu moins bonnes que dans le cas précédent mais toujours supérieures à celles obtenue en milieu $\text{LiOH } 5 \text{ M}$. Cette observation est assez surprenante puisque la faible solubilité de l'oxygène dans ce milieu électrolytique ne nous a pas permis de la quantifier. Ce constat montre ainsi que l'oxygène, réactif de la réaction, est approvisionné en phase gaz (diffusion plus rapide que dans l'électrolyte) et que la totalité de l'électrode n'est pas noyée dans l'électrolyte : l'ORR se déroule alors au voisinage des ménisques gaz/liquide sur le carbone ou les oxydes de manganèse. En outre, la variation du potentiel standard de la réaction, avec le pH, semble avoir été compensée par l'apparition de sites actifs supplémentaires à la surface du carbone et l'inhibition de l'activité des ions Li^+ .

Etant donné les performances mesurées dans les deux mélanges électrolytiques, nous pensons qu'un optimum peut être défini dans la gamme de concentration de nos électrolytes : il s'agit de la solution minimisant l'activité des ions Li^+ tout en gardant des propriétés de transport de l'oxygène moléculaire acceptables. Néanmoins, les gains de potentiel, par rapport à un milieu $\text{LiOH } 5 \text{ M}$, *i.e.* dans une batterie *lithium-air aqueux*, ne seront pas aussi importants que pour l'OER puisque pour l'ORR, la variation du pH de l'électrolyte diminuera la tension aux bornes de la batterie.

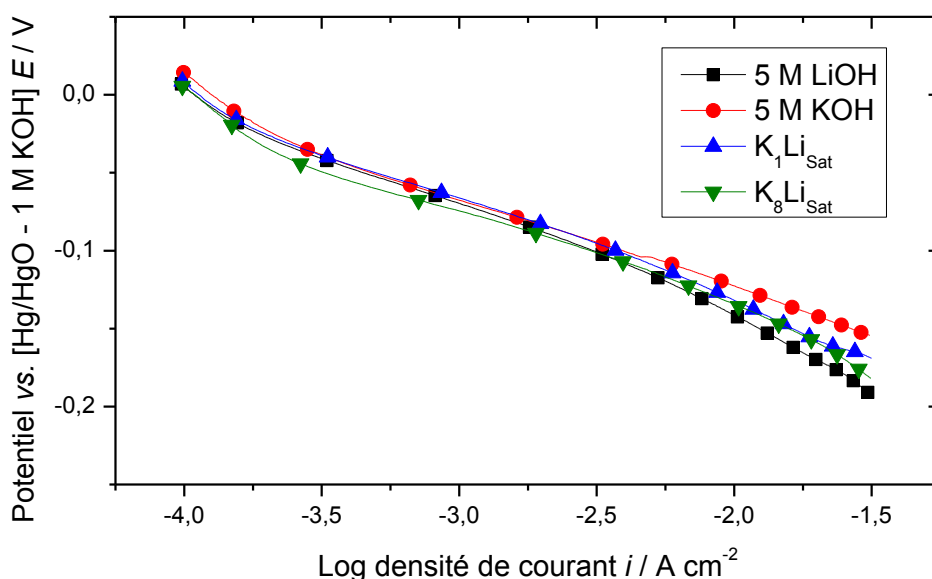


Figure V-12. Performances électrocatalytiques en régime quasi-stationnaire d'une cathode à air commerciale à base d'oxydes de manganèse, sous air atmosphérique ; $P_{\text{O}_2} \approx 0,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $v_b = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 6,25 \text{ cm}^2$; chute ohmique compensée.

Dans nos conditions expérimentales, nous ne chercherons pas à déterminer cet optimum puisque l'utilisation d'une membrane anionique est prévue dans le projet et modifiera donc les performances initiales du système mais aussi l'action de l'électrolyte sur l'ORR. Ne possédant aucune information sur cette membrane, nous considérerons, peut être à tort, que l'électrolyte n'influencera pas le fonctionnement de la cathode à air car la membrane découple totalement l'électrode de l'électrolyte. L'emploi d'un mélange ternaire KOH/LiOH/H₂O ne sera par conséquent pas problématique par rapport à ce composant de la batterie, et permet bien d'améliorer le rendement en potentiel de charge/décharge du système *lithium-air aqueux*.

V.4. Impact de la modification de l'électrolyte sur la densité d'énergie de la batterie

Après avoir évalué l'impact de la modification de l'électrolyte sur les performances électrocatalytiques de l'électrode de dégagement d'oxygène et de celle dédiée à la réduction de l'oxygène, il convient d'étudier son influence sur la densité d'énergie massique d'une cellule *lithium-air aqueux*. En effet, l'augmentation de la densité de l'électrolyte, mais aussi la diminution de la concentration en ions lithium pourraient considérablement modifier la configuration du système proposé dans le projet initial, et ne pas être applicable.

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre I, les produits de réaction, *i.e.* les ions Li^+ et OH^- , doivent impérativement être stockés dans la batterie afin de permettre sa recharge. En ce sens, l'électrolyte devient finalement le facteur limitant de la densité d'énergie pratique de la cellule : si le seuil de solubilité de LiOH n'est pas dépassé, la capacité massique de la batterie, à un état de décharge de 100%, ne pourra excéder 125 Ah kg^{-1} ; si ce seuil est dépassé, la capacité massique maximale³ sera alors limitée à 640 Ah kg^{-1} . En faisant l'hypothèse d'une tension de décharge de la batterie de 3 V, ces deux valeurs correspondent respectivement à 370 Wh kg^{-1} et 1920 Wh kg^{-1} . Néanmoins, la valeur haute n'est en pratique pas atteignable puisqu'elle impliquerait un fonctionnement de la batterie sans solution liquide, *i.e.* en présence de cristaux de LiOH seuls.

La densité d'énergie massique de la batterie sera donc largement influencée par la fraction volumique de cristaux de LiOH contenue dans son système électrolytique. Nous avons ainsi évalué la capacité totale pouvant être stockée par unité de masse d'électrolyte en fonction de cette fraction volumique de cristaux, dans le cas d'un électrolyte de LiOH saturé, $\text{K}_1\text{Li}_{\text{Sat}}$, et $\text{K}_8\text{Li}_{\text{Sat}}$, Figure V-13. Les calculs prennent en considération les concentrations de saturation des ions Li^+ évaluées dans la partie V.1.2 ; la densité des mélanges $\text{K}_x\text{Li}_{\text{Sat}}$, *cf.* V.1.3 ; et la présence de cristaux de LiOH sous la forme monohydratée dont la masse volumique ρ est égale $1,51 \text{ kg L}^{-1}$ et la masse molaire M égale à 41,96.

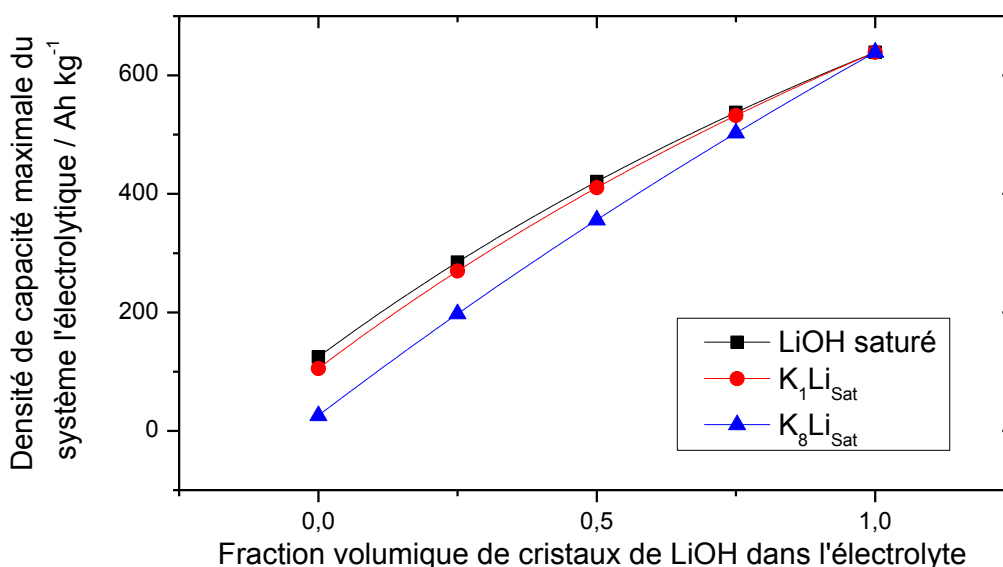


Figure V-13. Densité de capacité massique maximale des électrolytes LiOH saturé, $\text{K}_1\text{Li}_{\text{Sat}}$ et $\text{K}_8\text{Li}_{\text{Sat}}$ en fonction de la fraction volumique de cristaux de LiOH monohydratés en solution ; état de décharge du système égal à 100%.

³ Il s'agit de la densité de capacité des cristaux de LiOH monohydratés.

Les résultats, présentés sur la Figure V-13, montrent que pour de faible taux de précipitation de LiOH, les différences sont assez importantes avec K_8Li_{Sat} . Il s'agit là d'un double effet de la faible solubilité des ions Li^+ et de l'augmentation de la densité du mélange. Néanmoins les différences s'atténuent avec l'augmentation de la fraction volumique de cristaux en solution car les cristaux possèdent une plus grande densité de capacité massique que la phase aqueuse. Il est donc possible de compenser la diminution de la solubilité des ions Li^+ en solution par une fraction volumique plus importante de cristaux. Le mélange K_1Li_{Sat} est quant à lui très proche de la solution de LiOH saturé.

Toutefois, cette représentation ne rend pas compte des caractéristiques d'une cellule finale, *i.e.* sa densité massique d'énergie réelle. Nous avons donc représenté la masse du système électrolytique rapportée à la masse totale de batterie en fonction de la fraction volumique de cristaux en solution, Figure V-14. Dans nos hypothèses de calcul, nous avons ciblé une densité d'énergie massique réelle de 500 Wh kg^{-1} pour la cellule finale, et une tension de décharge de 2,9 V à une densité de courant de décharge de 10 mA cm^{-2} . Cette tension tient compte du potentiel de l'électrode à air, à cette même densité de courant (*cf.* V.3.2), et du potentiel standard la réaction Li/Li^+ auquel nous avons soustrait 150 mV de surtensions⁴.

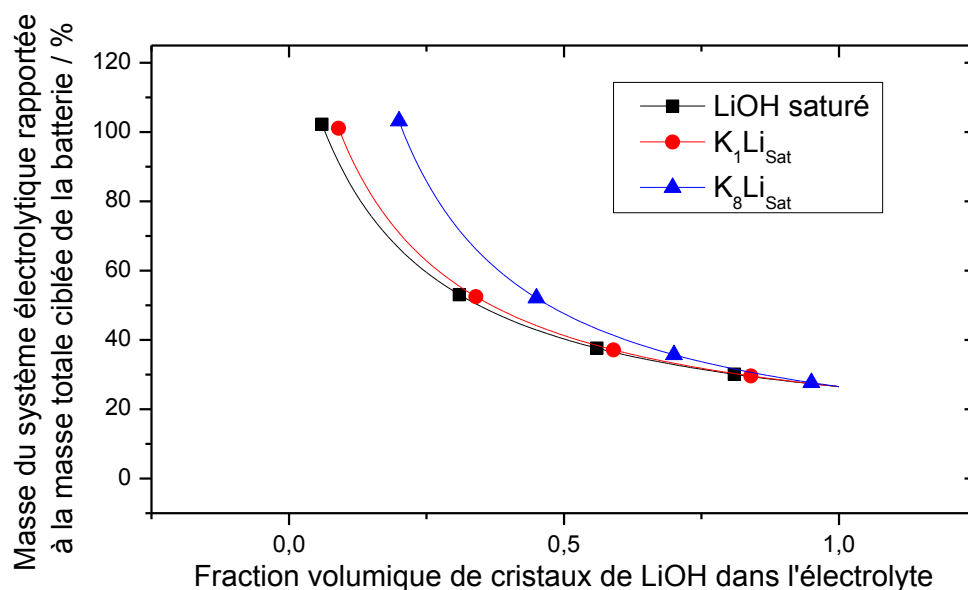


Figure V-14. Evolution de l'importance de la masse de l'électrolyte sur une cellule *lithium-air aqueuse* en fonction de la fraction volumique de cristaux de LiOH en solution ; état de décharge de 100% ; densité d'énergie de la cellule finale égale à 500 Wh kg^{-1} .

⁴ Nous avons considéré une perte au niveau de la céramique de LATP ($30 \mu\text{m}$ d'épaisseur et une conductivité de $5.10^{-4} \text{ S cm}^{-2}$) ainsi qu'une polarisation de l'électrode de lithium (90 mV) lors du passage du courant.

Nous pouvons constater que pour une fraction volumique de cristaux de LiOH égale à 0,5, la masse du système électrolytique représente 40% du poids totale de la batterie. Bien que cette valeur semble relativement élevée, elle ne nous semble pas totalement déraisonnable puisque les 60% restant seront répartis sur l'électrode à air, l'électrode de dégagement, le séparateur (ces trois éléments étant légers), les connectiques et le packaging de la cellule. De plus, même si en pratique un excès de lithium d'un facteur 4 est utilisé [11], sa masse totale ne représenterait qu'approximativement 15% de la masse totale de la batterie et n'invaliderait pas l'hypothèse émise précédemment.

Ainsi, en partant des résultats obtenus sur la Figure V-14, l'utilisation de K_1Li_{Sat} entrainerait soit une augmentation de 1% du rapport des masses de l'électrolyte ou de 0,02 la fraction de cristaux en solution. Dans le cas de K_8Li_{Sat} , l'augmentation du rapport des masses serait de 7% ou une augmentation de 0,11 de la fraction de cristaux en solution.

En comparaison d'une solution simplement saturée en LiOH, l'utilisation d'un électrolyte modifié par ajout de KOH ne semble donc pas problématique, à ce stade du développement, même pour le mélange K_8Li_{Sat} . En revanche, il reste difficile de se prononcer, pour l'heure, sur la concentration optimale de KOH en solution. Il serait nécessaire pour cela de posséder plus d'informations sur l'architecture du système, en vue de son application. A titre d'exemple, la connaissance de la densité d'énergie volumique réelle de la batterie nécessaire à l'application serait intéressante puisqu'elle conditionne l'encombrement de la batterie, et donc la faisabilité de son application dans un système nomade : elle permettrait ainsi de définir le volume maximal admissible de l'électrolyte.

V.5. Conclusion

En nous fondant sur les résultats obtenus dans les chapitres III et IV, c'est-à-dire l'impact des ions lithium sur la réaction de dégagement d'oxygène et sur la réaction de réduction de l'oxygène, nous avons proposé de modifier l'électrolyte de base, une solution saturée en LiOH, par ajout de KOH. Après avoir caractérisé les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte, nous avons étudié son effet sur les performances des deux électrodes à oxygène pour une application aux systèmes *lithium-air aqueux*.

Dans le cadre de l'OER, les gains importants de potentiel sont dus à un double phénomène : la variation du pH et l'activité décroissance des ions Li^+ . La diminution de l'activité des ions Li^+ a été engendré une diminution de leur concentration en solution mais aussi par la réduction de leur coefficient d'activité. Les résultats, obtenus sur l'électrode d'acier activée, développée dans le chapitre

III, ont montré une réduction de la surtension d'électrode comprise, respectivement, entre 15% et 40% suivant la concentration en KOH ajoutée à la solution initialement saturée en LiOH.

Dans le cadre de l'ORR, la modification influence très peu le potentiel de l'électrode. Les gains apportés par la réduction de l'activité des ions Li^+ et l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du carbone (effet du pH), sont compensés par les moins bons paramètres de transport de l'oxygène et un décalage du potentiel standard de la réaction vers des domaines plus cathodiques. De plus, comme l'électrode à air, d'après les caractéristiques du projet, doit fonctionner avec une membrane anionique, nous n'avons pas jugé pertinent de caractériser plus précisément les performances des électrodes à air dans chaque électrolyte sans cette membrane. N'y ayant pas accès, nous avons supposé, peut-être à tort, qu'elle isole totalement l'électrode de l'électrolyte et que le potentiel d'électrode ne sera pas modifié par l'ajout de KOH. L'utilisation d'un électrolyte ternaire améliorera donc le rendement en potentiel charge/décharge de la batterie *lithium-air aqueux*.

Pour finaliser cette étude, nous avons étudié la faisabilité de cette optimisation par rapport à son impact sur la densité de capacité maximale de l'électrolyte, *i.e.* sa capacité à stocker les produits de décharge de la réaction par unité de masse. Les résultats ne semblent pas indiquer de modification drastique du comportement de l'électrolyte quelle que soit la concentration d'ajout en KOH. L'optimisation de l'électrolyte est donc totalement pertinente à ce stade du développement d'une batterie *lithium-air aqueux*. Néanmoins, d'autres caractéristiques de la batterie doivent être précisées afin de déterminer la concentration optimale d'ajout en KOH.

Cette partie de l'étude, destinée à l'optimisation du système électrolytique de la batterie, ouvre ainsi une voie importante de recherche dans le développement des systèmes *lithium-air aqueux*, c'est-à-dire l'optimisation du système électrolytique. Pour notre part, nous avons choisi une modification découlant de nos précédents travaux, mais d'autres évolutions pourraient être apportées. A titre d'exemple, la partie III.3 semble démontrer que la présence de cations cupriques, à faible concentration en solution, améliorerait les performances de l'électrode à dégagement d'oxygène. Il serait également intéressant de se pencher sur l'ajout d'additifs permettant l'amélioration de la stabilité de la membrane céramique en milieu alcalin.

Par ailleurs il aurait été intéressant de vérifier l'impact de notre modification sur la stabilité de la céramique de LATP. Nous avons en effet pu constater récemment que l'utilisation d'un électrolyte ternaire de $\text{LiOH/LiCl/H}_2\text{O}$ avait été testée dans la littérature par Shimonishi et al. [12] afin d'augmenter la stabilité du LATP. Leur raisonnement est similaire au notre mais diffère au niveau de l'objectif, dans le sens où l'ajout de LiCl a été réalisé pour restreindre l'activité des ions OH^- ; ceci ayant pour effet de limiter leurs interactions avec les cations Li^+ de la céramique et d'engendrer sa dissolution. Néanmoins, cette stratégie risque de ne pas être applicable en pratique puisque la

génération de Cl_2 , préjudiciable, lors de la charge de la batterie ne peut pas être exclue, à cause des importantes surtensions de l'OER.

Dans notre électrolyte ternaire, les ions OH^- , plus actifs, interagiront probablement avec la céramique mais sans pour autant entraîner sa dissolution puisque la limite de dissolution des ions Li^+ dans l'électrolyte sera faible. De plus, les ions OH^- et Li^+ (en surface de la céramique) auront tendance à interagir entre eux en s'associant sous la forme de paires d'ions Li^+OH^- , ce qui pourrait stabiliser la surface de la céramique. Le point sombre dans cette configuration serait finalement la formation d'une pellicule de LiOH à la surface de la céramique pendant la décharge de la batterie ; mais elle peut toutefois être inhibée par l'utilisation d'une membrane organique conductrice de cations [13]. Cette dernière pourrait même avoir un effet stabilisant sur la céramique en l'isolant de l'électrolyte. Enfin, il n'est pas non plus exclu que des améliorations futures soient apportées à la céramique pour la stabiliser en milieu alcalin.

V.6. Références bibliographiques

- [1] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, New York, 2005.
- [2] M. Aghaie, E. Samaie, J. Mol. Liq., 126 (2006) 72-74.
- [3] A.A. Chialvo, J.M. Simonson, J. Mol. Liq., 134 (2007) 15-22.
- [4] J. Koryta, J. Dvořák, L. Kavan, Principles of electrochemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1987.
- [5] N. Bjerrum, K. Danske, Vidensk. Selsk., 7 (1926) 9.
- [6] M.E. Taboada, H.R. Galleguillos, T.A. Graber, J. Álvarez-Benedí, Fluid Phase Equilib., 235 (2005) 104-111.
- [7] T.A. Graber, J.W. Morales, P.A. Robles, H.R. Galleguillos, M.E. Taboada, Cryst. Res. Technol., 43 (2008) 616-625.
- [8] R.J. Guanti, P.J. Moran, J. Appl. Electrochem., 16 (1986) 678-682.
- [9] M. Nitabah, D. Lucesoli, P. Degobert, Electrochim. Acta, 17 (1972) 327-331.
- [10] B.G. Pound, R.P. Singh, D.D. Macdonald, J. Power Sources, 18 (1986) 1-31.
- [11] A. De Guibert, in: Séminaire IDEES, Paris, 2010.
- [12] Y. Shimonishi, T. Zhang, N. Imanishi, D. Im, D.J. Lee, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, J. Power Sources, 196 (2011) 5128-5132.
- [13] G. Toussaint, P. Stevens, Brevet, WO 2011/051597 A1, 2010.

Conclusion générale

Les travaux exposés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du développement d'une nouvelle génération de batterie à grande densité d'énergie : la technologie *lithium-air aqueux*, pour une application dans le domaine des véhicules électriques. L'originalité de cette étude réside principalement dans l'utilisation d'un milieu alcalin LiOH à saturation, (électrolyte de la batterie), *i.e.* à une concentration de 5 M.

Cette étude a débuté par la conception d'une électrode spécifiquement dédiée à la réaction de dégagement de l'oxygène. Après avoir élaboré et optimisé deux techniques de fabrication d'électrodes catalysées par des oxydes de cobalt, un essai préliminaire de stabilité en fonctionnement a été mené sur 3 000 heures. Ce facteur de stabilité des électrodes étant primordial en vue d'une application pratique, l'objectif de cet essai était de préciser une orientation à suivre. Les résultats ont mis en exergue deux points importants: (i) la technique de fabrication la plus courante dans la littérature (méthode *Sol Gel*) est inemployable car elle n'assure pas une stabilité suffisante de la couche d'oxydes de cobalt sur un substrat ; (ii) l'acier 316L, après une période d'activation, possède de meilleures propriétés de catalyse vis-à-vis de l'OER que les oxydes de cobalt.

Ainsi, ces résultats couplés à des considérations technico-économiques nous ont encouragés à poursuivre l'étude dans cette voie et à caractériser précisément le comportement de l'acier 316L. Il s'est avéré que la période d'activation de l'acier coïncide avec la formation progressive d'un film de surface enrichi en oxydes de nickel (85%), lui conférant ses propriétés catalytiques. Ce point est industriellement attractif puisque le film, constitué d'un élément coûteux, a été formé par un mécanisme de dissolution/précipitation à partir d'une matrice métallique peu onéreuse car contenant initialement *ca.* 90% de fer et de chrome.

Par la suite, il a été démontré qu'un tel acier peut être : (i) soit utilisé directement dans le système (son activation se faisant *in situ* dans la batterie, au moment des phases de charge) ; (ii) soit activé par voie électrochimique avant son intégration dans le système (activation accélérée *ex situ*).

En comparaison à d'autres catalyseurs présentés dans la littérature, le film formé à la surface de l'acier 316L possède une bonne propension à catalyser l'OER : 330 mV de surtension en milieu KOH 1 M. Deux phénomènes sont responsables de ses bonnes propriétés électrocatalytiques. L'un est lié à l'augmentation de sa surface active (rugosité), *i.e.* un facteur géométrique. Le second provient de la présence de fer et de chrome, parfaitement dispersés à l'échelle atomique, dans le film. Ces espèces améliorent les propriétés catalytiques des oxydes de nickel par des effets de synergie appelés *hypo-hyper d interbonding effect*.

Néanmoins, l'analyse a également montré que la forte présence d'ions Li^+ dans le système électrolytique engendre d'importantes surtensions de réaction. Ces ions agissent sur l'électrode en bloquant les transitions électrochimiques des sites actifs ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$) nécessaires à la catalyse de l'OER.

L'effet d'un électrolyte de LiOH 5 M a donc ensuite été caractérisé sur les électrodes à air du système (composées d'oxydes de manganèse supportés sur du carbone). Dans ce cas, les ions Li^+ inhibent les transitions ($\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$) responsables de la catalyse de l'ORR et stabilisent, de surcroît, les intermédiaires réactionnels. Toutefois, en comparaison avec les performances enregistrées dans un autre milieu alcalin de même concentration, l'effet est moins prononcé. En effet, en milieu KOH 5 M, des problèmes d'insertion protonique (dus à une faible activité de l'eau) désactivent en partie les propriétés de catalyse des oxydes de manganèse.

En outre, les performances de cathodes commerciales, caractérisées par rapport à une électrode indépendante du pH ($[\text{Hg}/\text{HgO} - 1 \text{ M KOH}]$), sont équivalentes. Il s'agit là d'une mesure représentative de l'application *lithium-air aqueux* car le pH du système électrolytique n'influence pas le potentiel standard de la réaction (Li/Li^+),

Par ailleurs, les paramètres de transport (D_{O_2} et C_{O_2}) de l'oxygène en milieu LiOH saturé ont été déterminés puisqu'à notre connaissance, aucune référence bibliographique ne faisait état de leurs valeurs.

Enfin, ces précédents résultats ont abouti à la réalisation d'une étude d'optimisation du système électrolytique de la batterie. L'objectif était ici de réduire l'activité des ions Li^+ en solution par ajout d'une quantité de KOH . Cet ajout se répercute de deux manières : (i) une diminution de la concentration de saturation des ions Li^+ et (ii) probablement une réduction de leur coefficient d'activité moyenne à cause d'un taux d'association, sous la forme de paires d'ions Li^+OH^- , plus important. L'effet de cette modification a été principalement observé sur la surtension de l'OER. Par rapport à l'électrolyte initialement prévu dans l'application *lithium-air aqueux*, l'ajout de KOH (de 1 à 7 M) dans une solution saturée en LiOH permet de réduire la surtension de l'OER de 15 à 40%.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Au niveau fondamental, elles portent notamment sur la détermination précise des mécanismes de l'impact des ions Li^+ sur les propriétés catalytiques des oxydes métalliques vis-à-vis de l'OER et de l'ORR par l'utilisation de techniques de caractérisation *in situ*. L'enjeu est ici double puisqu'une meilleure compréhension de cet électrolyte singulier (LiOH) pourrait permettre d'affiner la compréhension des mécanismes de catalyse sur les oxydes métalliques.

Au niveau industriel, une étude plus approfondie de la procédure d'activation accélérée de l'acier 316L devrait être poursuivie afin de rendre le procédé plus facilement industrialisable.

Concernant la technologie *lithium-air aqueux*, la perspective la plus évidente issue de ce travail consiste en l'étude et la modification du système électrolytique (ajout d'additifs). De manière surprenante, cet axe de recherche n'a pratiquement pas été envisagé avant ces travaux. Pourtant, l'intérêt est manifeste. En effet, de tels travaux pourraient permettre de réduire les pertes énergétiques charge/décharge du système global (amélioration des surtensions de réaction de l'OER et de l'ORR). Mais, il ne faut pas oublier que le système électrolytique est en contact avec le séparateur céramique, pivot de la technologie *lithium-air aqueux*. Ainsi cette étude devrait également viser à parfaire notre compréhension du système séparateur/électrolyte et à améliorer sa stabilité. Par ailleurs cette étude doit être réalisée en parallèle de son développement intrinsèque, que ce soit en termes de conductivité ionique ou bien de stabilité chimique.

Annexes

ANNEXE AI. PRESENTATION DES DIFFERENTES ELECTRODES DE TRAVAIL	186
<i>AI.1 Cas de l'étude de la réaction de dégagement d'oxygène</i>	186
AI.1.1 Le tissu d'acier 316L	186
AI.1.2 L'acier nickelé	187
AI.1.3 La plaque d'acier 316L	187
AI.1.4 L'électrode à disque tournant d'acier 316L	188
<i>AI.2 Cas de l'étude de la réaction de réduction d'oxygène</i>	188
V.6.1.1. L'électrode à disque tournant de carbone vitreux	188
AI.2.1 L'électrode à disque-anneau tournant	189
AI.2.2 Cathode à air commerciale	190
ANNEXE AII. COMPORTEMENT DE L'ACIER 316L EN MILIEU KOH	191
<i>AII.1 Mise en évidence d'un phénomène d'activation</i>	191
<i>AII.2 Caractérisations du film catalytique formé après 250 heures</i>	193
<i>AII.3 Comportement d'un film catalytique, formé ex situ en milieu KOH, lors d'un fonctionnement en milieu LiOH</i>	195
ANNEXE AIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES	198

Annexe AI. Présentation des différentes électrodes de travail

Nous présentons dans cette annexe les différentes électrodes ayant été utilisées au cours de notre étude. Nous précisons à cette occasion leurs surfaces géométriques, dont les valeurs ont été utilisées dans l'ensemble des analyses pour déterminer les densités de courant. Précisons que nous avons arbitrairement choisi de ne pas tenir compte de la rugosité de surface des électrodes, qu'elle soit (i) « naturelle » ou (ii) artificiellement créée par la présence de film catalytique.

AI.1 Cas de l'étude de la réaction de dégagement d'oxygène

Hormis dans le cas de l'utilisation d'une électrode à disque tournant, les deux faces des électrodes ont participées à la réaction de dégagement d'oxygène. Les surfaces géométriques énoncées dans cette annexe tiennent compte de cette caractéristique des systèmes expérimentaux.

AI.1.1 Le tissu d'acier 316L

Ce substrat, sous la forme d'un tissu, a été fourni par la société Saulas [1]. Le diamètre des fibres du tissu et la distance inter-fibres sont identiques et égaux à $25\ \mu\text{m}$, Figure AI-1. De fait, pour une surface macroscopique projetée de $1\ \text{cm}^2$, leur surface géométrique, prenant en compte la texture du tissu, vaut $3,14\ \text{cm}^2$. La composition de cet acier a été vérifiée à l'aide d'une microsonde de Castaing, Tableau AI-1. Les teneurs des éléments C, P et S, trop faibles pour être quantifiées, ont été fixées et correspondent aux valeurs maximales admissibles pour la gamme d'acier 316L (norme EN 1.4404).

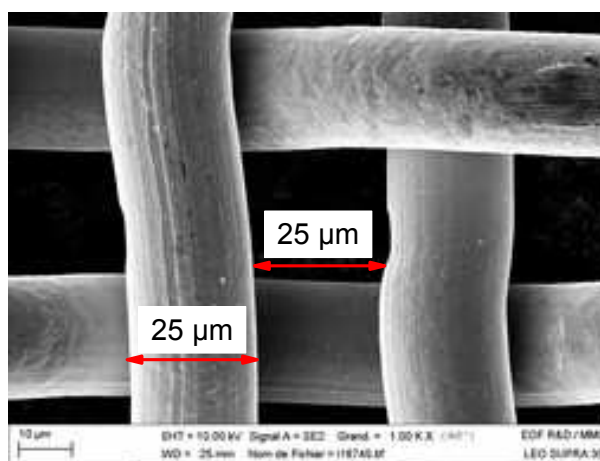


Figure AI-1. Observation MEB d'un tissu d'acier 316L.

Tableau AI-1. Composition chimique du tissu d'acier 316L déterminée par analyse microsonde ; puissance du faisceau d'électrons égale à 15 keV ; teneur des éléments C, P et S fixée ; moyennes obtenus sur 20 mesures.

	Eléments	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
%wt	Fil de chaîne	67,2	17,0	9,5	2,0	0,5	0,3	0,03	0,05	0,03
	Fil de trame	64,6	17,7	12,1	2,0	1,5	0,3	0,03	0,05	0,03
%at	Fil de chaîne	69,2	18,8	9,3	1,2	0,6	0,6	0,1	0,09	0,05
	Fil de trame	65,4	19,3	11,6	1,2	1,5	0,68	0,1	0,09	0,05

Les fils de trame et les fils de chaîne possèdent des teneurs en manganèse légèrement différentes afin de permettre le tissage du tissu.

AI.1.2 L'acier nickelé

L'origine de cet acier est inconnue. Il a été montré à EDF, à l'aide d'un profil d'analyse, que sa surface était nickelée sur une épaisseur d'environ 3 μm . Cette électrode n'a jamais été utilisée directement, elle a uniquement servi de substrat lors de la réalisation de la fabrication d'électrodes catalysées par des oxydes de Co_3O_4 .

C'est une plaque classique ; ainsi, pour une surface projetée de 1 cm^2 , sa surface géométrique est de 2 cm^2 .

AI.1.3 La plaque d'acier 316L

Ces électrodes ont été fournies par la société Goodfellow [2]. Ce sont également des plaques classiques, et, pour une surface projetée de 1 cm^2 , elles possèdent aussi une surface géométrique de 2 cm^2 . La composition de cet échantillon a également été analysée, Tableau AI-2. Les teneurs des éléments C, P et S ont aussi été fixées lors de cette caractérisation et correspondent aux valeurs maximales admissibles pour cette gamme d'acier (norme EN 1.4404).

Tableau AI-2. Composition chimique de la plaque d'acier 316L déterminée par analyse microsonde ; puissance du faisceau d'électrons égale à 15 keV ; teneur des éléments C, P et S fixée ; moyennes obtenus sur 20 mesures.

Eléments	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
%wt	67,9	16,8	9,8	2,2	1,9	0,5	0,03	0,05	0,03
%at	68,1	18,1	9,3	1,3	2	0,9	0,14	0,09	0,05

AI.1.4 L'électrode à disque tournant d'acier 316L

Les électrodes à disque tournant sont constituées d'un embout percé de PTFE dans lequel a été inséré un barreau d'acier 316L de 0,5 cm de diamètre, Figure AI-2. Le barreau provient de baguette de soudage utilisée au sein d'EDF, néanmoins nous n'avons pu obtenir d'information sur son fournisseur. La surface géométrique de cette électrode est égale à sa surface projetée, *i.e.* 0,19 cm².

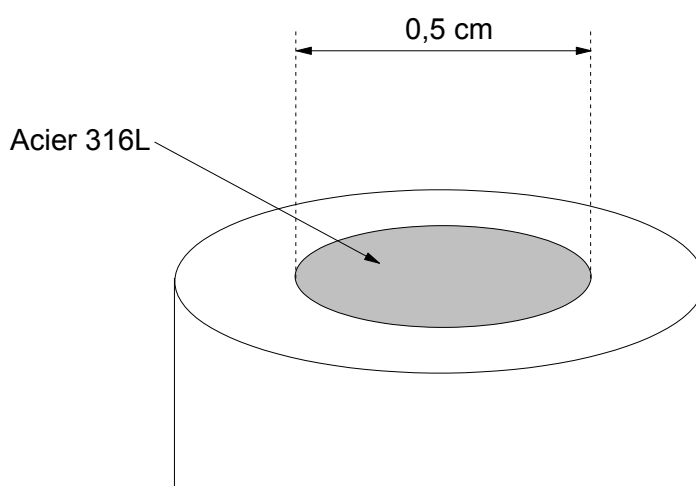


Figure AI-2. Représentation schématique de l'électrode à disque tournant d'acier 316L.

AI.2 Cas de l'étude de la réaction de réduction d'oxygène

V.6.1.1. L'électrode à disque tournant de carbone vitreux

A l'instar des électrodes à disque tournant d'acier 316L, ces électrodes sont constituées d'un embout de Kel-f dans lequel a été inséré un barreau de carbone vitreux de 0,5 cm². Ces matériaux ont servi de substrat pour la fabrication d'électrodes catalysant de la réaction de réduction d'oxygène. L'intérêt du

Kel-f est d'avoir permis un traitement thermique à 180°C des couches catalytiques, ce qui est nécessaire pour fritter le PTFE et ainsi garantir leur stabilité mécanique, sans problèmes de fluage.

Le carbone vitreux n'étant pas actif dans l'ORR, nous avons seulement considéré le diamètre des couches catalytiques. Il est de 0,4 cm², Figure AI-3, et correspond à une surface géométrique de 0,12 cm².

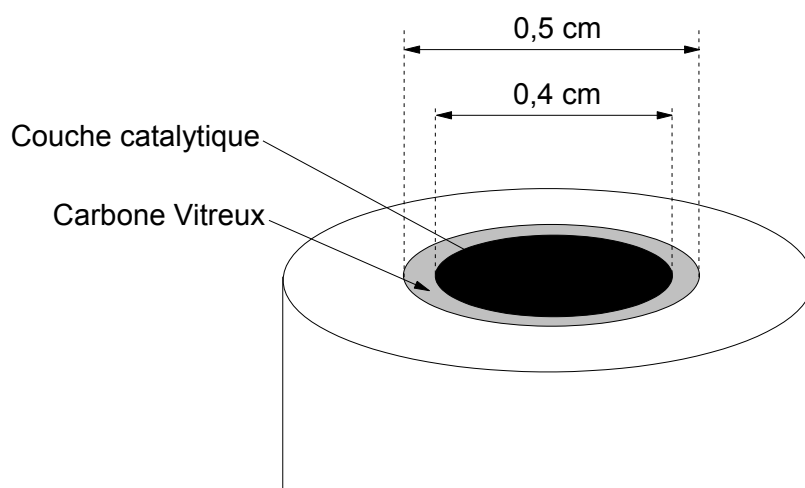


Figure AI-3. Représentation schématique de l'électrode à disque tournant de carbone vitreux sur laquelle a été déposé une couche catalytique.

AI.2.1 L'électrode à disque-anneau tournant

Cette électrode est assez similaire aux électrodes tournantes, à la différence de la présence d'un anneau concentrique autour du disque. Il est à noter que le disque et l'anneau sont séparés électriquement. Dans notre étude, ils sont tous deux constitués de platine. Les caractéristiques de l'électrode sont notées sur le schéma de la Figure AI-4.

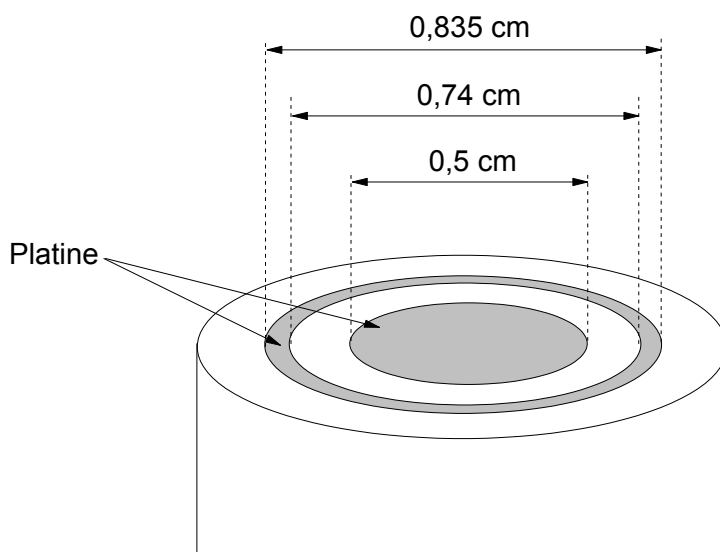


Figure AI-4. Représentation schématique de l'électrode à disque anneau tournant.

Seule la surface géométrique du disque de cette électrode a été utilisée dans l'étude, lors de la détermination du palier limite de diffusion d'oxygène. Par conséquent, nous n'indiquons pas la surface géométrique de l'anneau. Celle du disque est de $0,19 \text{ cm}^2$.

L'anneau a en revanche été utilisé pour la détermination du coefficient de D_{O_2} , mais dans ce cas, seuls les diamètres indiqués sur la Figure AI-4 doivent être connus pour la détermination du paramètre K (cf. relation IV-14).

AI.2.2 Cathode à air commerciale

Ces électrodes ont été fournies par la société Electric Fuel [3] sous la référence *E-4 Air cathode*. Il s'agit d'électrodes à air composées d'oxydes de manganèse supportés sur du carbone. Elles se présentent sous la forme de film de faible épaisseur ($500 \text{ }\mu\text{m}$) ; seule une de ses faces est en contact avec l'électrolyte. Par conséquence, nous avons considéré que la surface géométrique est égale à la surface projetée. Dans notre étude, des électrodes carrées de $2,5 \text{ cm}$ de côté ont été utilisées ($6,25 \text{ cm}^2$).

Annexe AII. Comportement de l'acier 316L en milieu KOH

Cette annexe est à mettre en parallèle de l'étude réalisée dans le chapitre III. Nous décrivons ici et dans un premier temps le comportement de l'acier 316L soumis à la procédure de vieillissement décrit dans la partie II.3.1, avec pour seule différence l'emploi d'un électrolyte de KOH 5 M.

Dans un second temps, nous avons effectué une activation *ex situ* d'une électrode d'acier 316L en milieu KOH 5 M et nous l'avons soumise à un essai de vieillissement en milieu LiOH 5 M.

Cet essai a eu plusieurs intérêts dont le premier était de s'assurer que les phénomènes d'activation n'étaient pas engendrés spécifiquement par les ions lithium. Il a aussi permis de faire une ouverture vers d'autres systèmes *métal-air* et principalement vers la technologie *zinc-air*, également développée au sein d'EDF, et utilisant un électrolyte à base de KOH.

AII.1 Mise en évidence d'un phénomène d'activation

Nous avons représenté, Figure AII-1, le comportement électrochimique de l'acier 316L lors d'un vieillissement en milieu KOH 5 M. La figure montre l'évolution de la densité de courant mesurée lors de l'essai et également les valeurs de capacité de la réaction ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) qui ont été obtenues par intégration des courbes de voltampérométrie cyclique entre les phases de polarisation continue.

Nous constatons un phénomène d'activation de l'électrode analogue à ce qui a pu être observé lors de l'étude en milieu LiOH 5 M. Les données statistiques fournies pourraient dénoter d'une moins bonne reproductibilité du phénomène, mais rendent plutôt compte d'une plus grande complexité de réalisation de l'essai. Les densités de courant, étant nettement supérieures à celles mesurées dans l'électrolyte de LiOH, ont entraîné une consommation excessive d'électrolyte. Nous avons ainsi dû fréquemment ajouter de l'eau déminéralisée en cours de fonctionnement, ce qui a induit ces variations.

Bien que l'évolution de la quantité de matière active à la surface de l'électrode soit identique à celle mesurée lors d'un vieillissement en milieu LiOH, nous pouvons discerner un état de surface de l'électrode très différent, Figure AII-2. Le film catalytique formé apparaît beaucoup plus poreux. Nous avons attribué ce phénomène à la présence d'un dégagement gazeux bien plus important qu'en milieu LiOH.

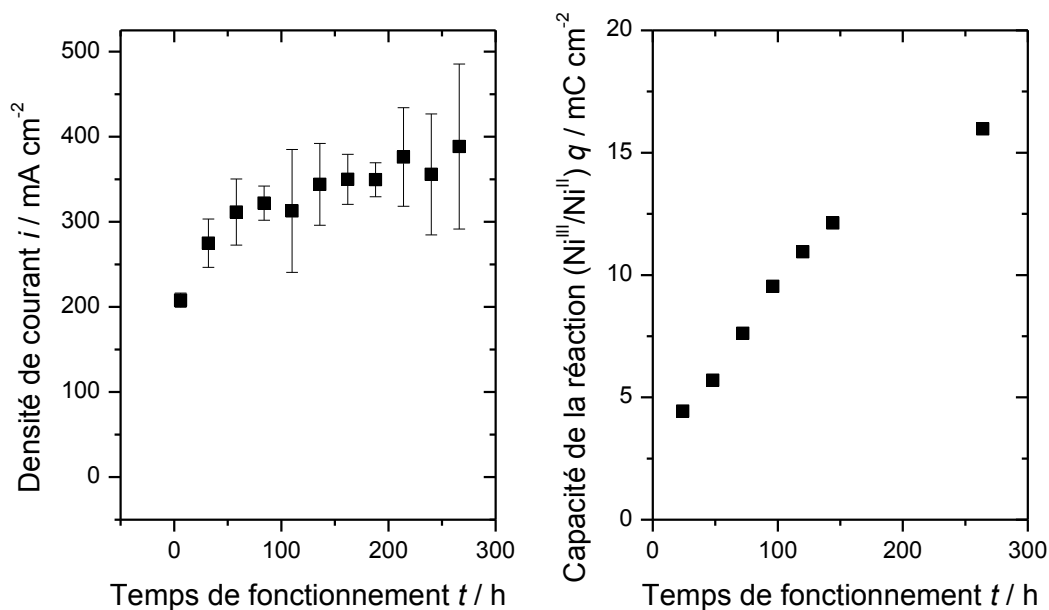


Figure AII-1. Comportement électrochimique (densité de courant mesurée, à gauche, et capacité de la réaction ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) évaluée en cours de fonctionnement, à droite) de l'acier 316L lors d'un dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu KOH 5 M ; $T = 23^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; chute ohmique non compensée ; données statistiques obtenues sur trois électrodes.

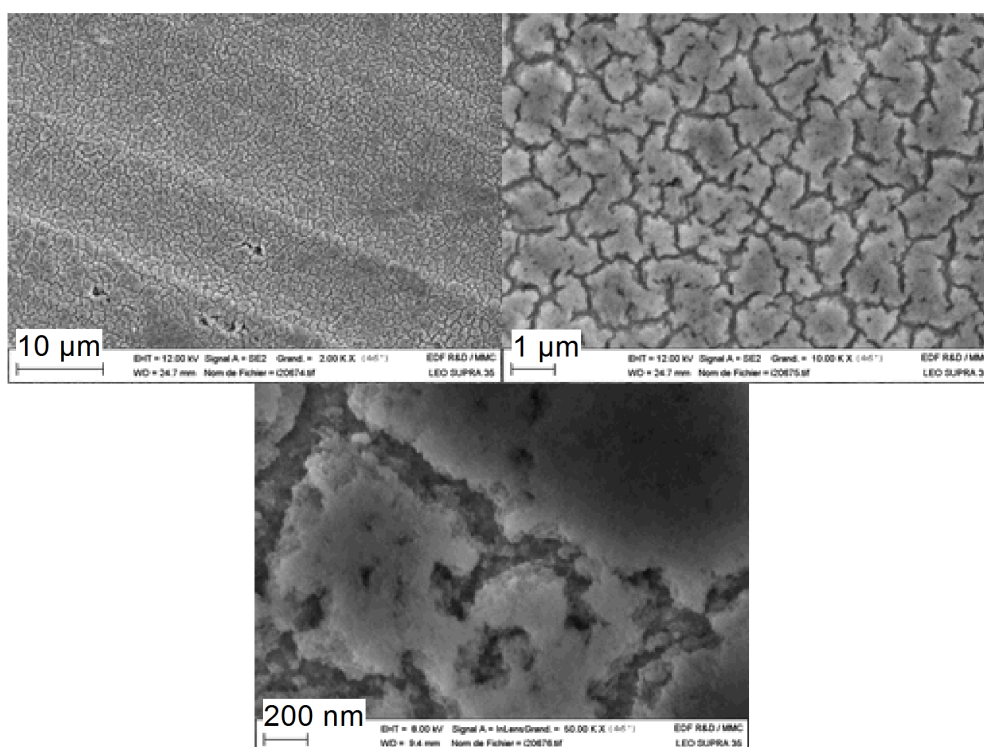


Figure AII-2. Observations MEB de la surface de l'électrode d'acier 316L après 250 heures de fonctionnement en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu KOH 5 M.

AII.2 Caractérisation du film catalytique formé après 250 heures

La caractérisation par DRX en incidence rasante de l'électrode, Figure AII-3, ne révèle que la présence du substrat. A l'instar de celui formé en LiOH 5 M, le film formé lors du vieillissement en milieu KOH est également un film d'oxydes cristallins à l'échelle nanométrique.

Nous avons aussi quantifié la composition de ce film catalytique par XPS, Figure AII-4 et Tableau AII-1, 70 000 s après l'arrêt de la polarisation. Ces mesures révèlent que le film est également très enrichi en oxyde de nickel, et donc qu'un mécanisme de croissance par dissolution anodique / précipitation est largement envisageable. Néanmoins, la quantification indique une plus forte teneur en fer dans la couche ; elle est supérieure de 4 à 5% comparativement au film catalytique formé en milieu LiOH. La teneur en chrome est, quant à elle, équivalente.

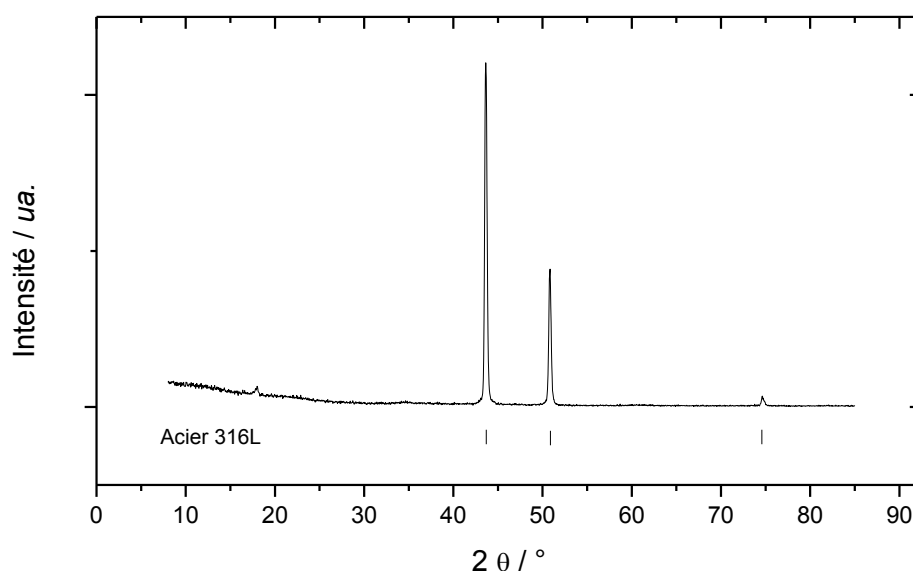


Figure AII-3. Diagramme DRX mesuré en incidence rasante sur une électrode d'acier 316L vieillie en en dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] en milieu KOH 5 M ; source Cu K α ; le diagramme a été normé par rapport à l'intensité du pic le plus important.

De manière comparative, nous traduisons ces observations par une différence du potentiel réellement appliqué à l'électrode. En effet, les densités de courant mesurées, plus importantes, ont induit une chute ohmique dans l'électrolyte plus importante : le potentiel d'électrode était approximativement de 0,64 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH]. Ce potentiel d'électrode, plus faible que celui mesuré en milieu LiOH 5 M, aurait donc stabilisé une proportion plus importante de fer dans le film catalytique.

Compte tenu de la résolution des analyses XPS (0,3 eV) [4], nous constatons que la position des pics caractéristiques de l'oxygène, du nickel et du fer, sont identiques à celles mesurées dans le cas d'un vieillissement en milieu LiOH. Seule la position du pic relatif au chrome est décalée à une valeur d'énergie plus basse d'environ 1 eV. Nous pensons qu'il s'agit également de l'effet d'un potentiel d'électrode moins important et qu'il se traduit par un état d'oxydation moyen des espèces de chrome plus faible.

L'analyse de l'eau résiduelle dans la couche a révélé la présence de 3,2 molécules d'eau par cations. Cette valeur est plus importante que celle observée dans le cas d'un vieillissement en milieu LiOH mais reste néanmoins plausible d'après les allégations de French et al. [5]. Elle pourrait indiquer un écartement plus important des feuillets dans la structure des oxydes de nickel.

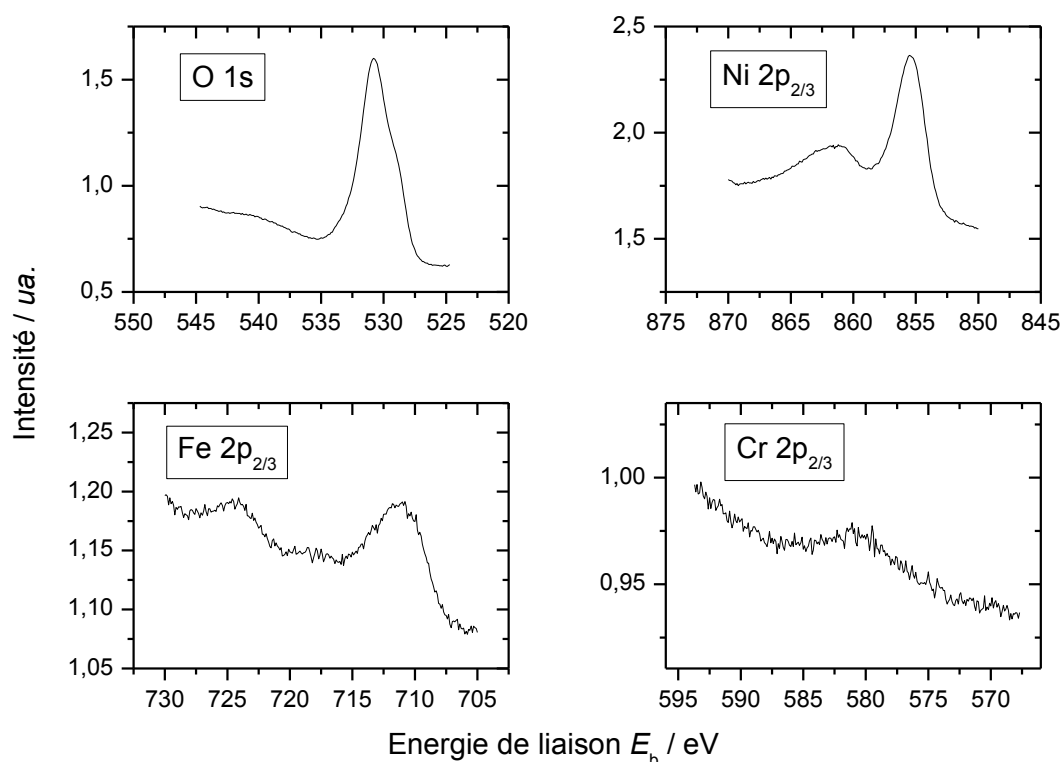


Figure AII-4. Spectres XPS haute résolution mesurés à la surface de l'acier 316L après 250 heures de vieillissement en milieu KOH 5 M ; source Mg K α 1253 eV ; pic référence du carbone fixé à 284,6 eV.

Tableau AII-1. Récapitulatif de la quantification de la composition chimique de la couche formée à la surface de l'acier en milieu KOH 5 M; les polluants ne sont pas considérés dans la composition atomique de la couche.

Elément	Position (eV)	Facteur de sensibilité	Composition atomique de la couche	Composition cationique
O	530,8	2,51	84%	
Ni	855,4	13,04	12,6%	79%
Fe	710,8	9,68	2,3%	14,6%
Cr	579,5	6,9	1,1%	6,4%

Dans l'ensemble, le film catalytique formé à la surface de l'acier 316L, au cours d'un vieillissement en milieu KOH 5 M, est similaire à celui formé dans de même conditions en milieu LiOH. Cependant, de légères différences au niveau de la texture et de la composition cationique du film, ont pu être mises en évidence. Elles coïncident avec la formation d'un film dont l'état d'équilibre n'est pas identique à celui formé en milieu LiOH puisque les contraintes imposées au système ne sont pas les mêmes (électrolyte et potentiel d'électrode).

AII.3 Comportement d'un film catalytique, formé *ex situ* en milieu KOH, lors d'un fonctionnement en milieu LiOH

Nous avons effectué une activation *ex situ* d'une électrode d'acier 316L en milieu KOH 5 M suivant la procédure décrite dans la partie III.4. La stabilité de l'électrode a, par la suite, été caractérisée au cours d'un essai de vieillissement en milieu LiOH 5 M.

L'intérêt principal de cet essai est d'évaluer la possibilité de remplacement de la lithine par de la potasse dans la procédure de vieillissement accéléré afin d'éviter les contraintes imposées par les problèmes de carbonatation de la lithine. Néanmoins, nous avons pu remarquer au cours cet activation que les densités de courant étaient beaucoup plus importantes¹. Cette modification ne rend pas aussi viable qu'attendu la procédure d'activation en milieu KOH puisqu'elle devient plus énergivore.

Lors de la caractérisation de la stabilité de l'électrode en milieu LiOH, Figure AII-5, nous observons d'excellentes performances initiales vis-à-vis de l'OER. Mais les densités de courant chutent assez

¹ Cette observation était attendue compte tenu de l'effet des ions Li⁺ sur les surtensions d'activation de la réaction de dégagement d'oxygène.

rapidement pour atteindre une valeur de 22 mA cm^{-2} après 600 heures de fonctionnement. Nous expliquons ce phénomène par la présence d'un film initialement plus performant, dû à sa composition (plus grande présence de fer) et à un état de surface plus rugueux. Ainsi, au cours de l'expérience, le film a évolué vers un autre état, celui d'équilibre dans ces conditions expérimentales appliquées : il s'agit de l'état d'équilibre présenté dans le chapitre III.

Nous avons ensuite testé cette électrode en milieu LiOH 5 M suivant un essai de vieillissement classique défini dans la partie II.3.1. Les résultats électrochimiques sont représentés sur la Figure AII-5.

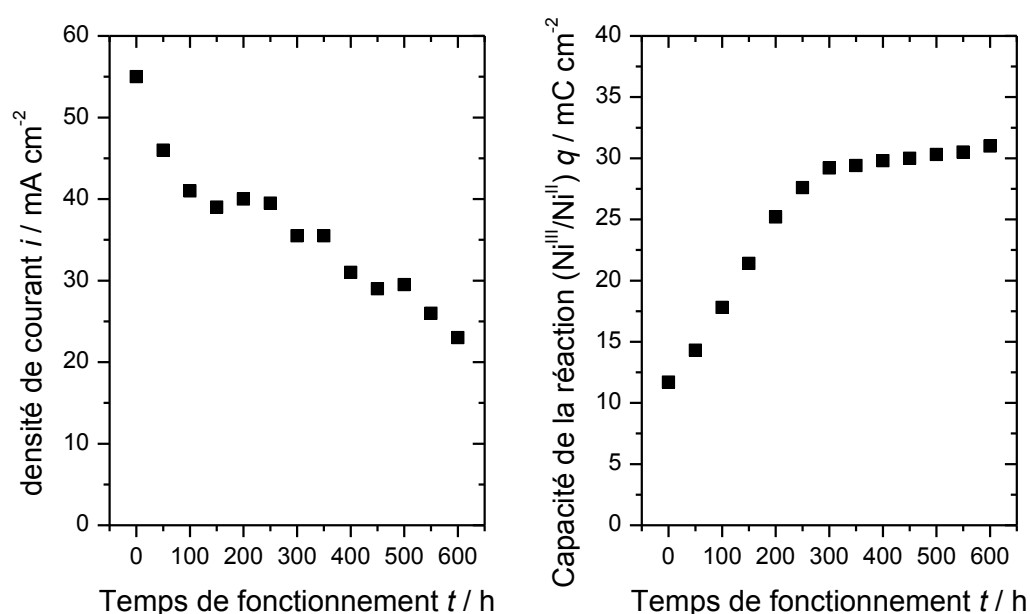


Figure AII-5. Comportement électrochimique (densité de courant mesurée, à gauche, et capacité de la réaction $(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}})$ évalué en cours de fonctionnement, à droite) d'une électrode d'acier 316L activée *ex situ* en milieu KOH lors d'un dégagement continu d'oxygène à 0,8 V vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] ; milieu LiOH 5 M ; $23^\circ\text{C} < T < 28^\circ\text{C}$; $S_{\text{géo}} = 2 \text{ cm}^2$; chute ohmique non compensée.

Les mesures de la capacité de la réaction $(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}})$, nous indiquent la présence de deux tendances : une première phase d'augmentation rapide, jusqu'à 300 heures de fonctionnement, suivie d'une phase d'évolution moins prononcée.

Comme il l'a été démontré dans le chapitre III, l'évolution de la capacité de la réaction $(\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}})$ est directement corrélée à la dissolution de l'électrode. Par conséquent, la première phase pourrait être en lien avec la présence d'un film plus poreux qui rendrait plus accessible l'électrolyte à l'électrode. Dans le cas d'un fonctionnement en milieu KOH, le dégagement d'oxygène étant plus fort, il aurait permis d'obstruer les pores et de limiter la dissolution de l'électrode. En revanche, le plus faible dégagement

d'oxygène en milieu LiOH ne rendrait pas possible ce phénomène et l'électrode serait plus sensible à la dissolution. Parallèlement, nous pouvons justifier de l'effet de la texture de l'électrode sur les performances : les pores ne pouvant être obstrués, le nombre de sites actifs à la surface de l'électrode a dû être plus important.

La rupture de pente pourrait quant-à-elle s'expliquer par un remplissage des pores d'oxydes de nickel. A partir de 300 heures, les pores pourraient avoir été totalement remplis, ce qui limiterait par la suite les phénomènes de corrosion.

Les diminutions des densités de courant mesurées après 300 heures de fonctionnement, ne seraient donc relatives qu'à la modification de la composition du film catalytique, et plus précisément à la diminution de la quantité de fer dans le film. Il est à noter que ce phénomène se produit également au cours des 300 premières heures de l'essai.

Le film formé *ex situ* en milieu KOH est donc très différent du film qui se serait formé spontanément dans les conditions de l'essai de stabilité : il n'est pas à son état d'équilibre lors d'un fonctionnement en dégagement d'oxygène en milieu LiOH, que ce soit en termes d'état de surface ou bien de composition. Ces résultats prouvent ainsi l'intérêt de l'utilisation d'un électrolyte similaire à celui prévu dans les systèmes *métal-air aqueux* lors de la procédure d'activation *ex situ*. Il s'agit de former artificiellement un film catalytique dont les propriétés physico-chimiques sont stables dans les conditions de l'application prévue.

Annexe AIII. Références bibliographiques des annexes

- [1] Saulas, www.saulas.fr.
- [2] Goodfellow, www.goodfellow.com/fr/.
- [3] Electric-Fuel, www.electric-fuel.com.
- [4] Y. Dali, These de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [5] H.M. French, M.J. Henderson, A.R. Hillman, E. Vieil, Solid State Ionics, 150 (2002) 27-37.

Résumé

Les systèmes électrochimiques *lithium-air* sont des concepts naissants mais exhibent des performances théoriques intéressantes qui laissent espérer une rupture technologique dans le domaine des batteries pour véhicule électrique. La possibilité d'atteindre une densité d'énergie supérieure à 500 Wh kg^{-1} est effectivement en ligne de mire. A contrario de la technologie *lithium-air anhydre*, les systèmes *lithium-air aqueux* n'ont, jusqu'à présent, fait l'objet d'aucune étude approfondie. Ce travail concerne donc le développement d'un système *lithium-air aqueux*, à trois électrodes, et vise également à améliorer nos connaissances fondamentales dans le domaine. La présente étude se focalise sur le compartiment positif de la cellule, dans lequel les réactions de l'oxygène sont mises en jeu. Dans un premier temps, une électrode spécifiquement dédiée à la réaction de dégagement d'oxygène a été élaborée à partir d'un acier 316L. L'étude de son comportement a révélé une bonne propension à catalyser la réaction de dégagement d'oxygène ainsi qu'une bonne stabilité sur 3 000 heures de fonctionnement. Néanmoins, d'importants problèmes de catalyse ont pu être observés et attribués à la présence des ions lithium dans l'électrolyte de la batterie. Les ions Li^+ bloquent les transitions électrochimiques des sites actifs à l'origine des propriétés d'électrocatalyse. Le comportement d'une électrode à air, composée de carbone et d'oxydes de manganèse, a par la suite été caractérisé dans ce milieu. L'étude révèle deux phénomènes importants réduisant la performance de l'électrode et dont l'origine a également été attribuée aux ions lithium : un blocage des transitions ($\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$), et une stabilisation des groupements oxygénés à la surface du carbone. Pour finir, il a été proposé d'optimiser le système électrolytique en limitant l'activité des ions Li^+ en solution et ainsi d'améliorer le rendement en potentiel de charge/décharge de la batterie.

Mots clé : accumulateur *lithium-air aqueux*, réaction de dégagement d'oxygène, réaction de réduction de l'oxygène, électrocatalyse, LiOH saturé.

Abstract

The electrochemical *lithium-air* devices are emerging concepts and their very high theoretical performances have attracted a lot of attention, especially for an application in the electrical vehicle. A target of at least 500 Wh kg^{-1} is aimed for. The *aqueous lithium-air* devices have not yet been studied in detail which is not the case for the *anhydrous lithium-air* technology. This thesis firstly deals with the development of an *aqueous lithium-air* cell based on a three electrodes setup, and secondly attempts to improve our theoretical knowledge of these systems. This study particularly focuses on the positive compartment of the cell in which oxygen reactions occur. The first section is dedicated to the development of an oxygen evolution electrode made of 316L stainless steel. The study shows its ability to catalyze the oxygen evolution reaction as well its good stability over 3 000 hours of operation. Nevertheless, major problems of catalysis were observed and assigned to the presence of lithium ions in the electrolyte. Li^+ ions inhibit the electrochemical oxidation of the active sites, which are needed for the electrocatalytic properties. The behavior of an air cathode was characterized in the same medium. The results show two important phenomena which reduces the electrode performance and which are also attributed to lithium ions : a deactivation of the ($\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$) transition and a stabilization of the oxygenated groups at the carbon surface. Finally, an optimization of the electrolytic system was proposed by limiting the Li^+ ions activity in solution, which improves the charge/discharge potential efficiency of the battery.